

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGIUE, Toyonori  
Kojimachi Tamura Building  
2nd floor  
3-12-11, Kojimachi  
Chiyoda-ku  
Tokyo 102  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 30 March 2000 (30.03.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference FPO-425/PCT			
International application No. PCT/JP99/05092	International filing date (day/month/year) 17 September 1999 (17.09.99)	Priority date (day/month/year) 18 September 1998 (18.09.98)	
Applicant CANON KABUSHIKI KAISHA et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
CN,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CA,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 30 March 2000 (30.03.00) under No. WO 00/17948

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

*This Page Blank (uspto)*

EP



PCT

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)  
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP0-425/PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/05092	国際出願日 (日.月.年) 17.09.99	優先日 (日.月.年) 18.09.98
出願人(氏名又は名称) キャノン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条(PCT 18 条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条(PCT 規則 38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 (b) 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

*This Page Blank (uspto)*



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 H01M4/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 H01M4/02, 4/38, 4/40, 4/48, 4/58, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1994-1999

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L [(S IC=H01M-010/40) \* (S AMORPHOUS)]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5780181, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14. 7月. 1998 (14. 07. 98), 第3欄第48-62行, 第13欄第59-67行, 第16欄第43-58行, 第4.3欄表E-1及び第1図 & EP, 651450, A1 & JP, 7-249409, 第5欄第13-17行, 第9欄第25-35行, 第11欄第31-40行及び第9頁第1表	1-6 10-22 24, 34 36, 41-58
A		7-9, 23 25-33 35 37-40
X	JP, 8-315858, A (富士写真フイルム株式会社), 2	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之



4 X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

*This Page Blank (uspto)*

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	9. 11月. 1996 (29. 11. 96), 第4欄第5行-第5 欄第4行, 第5欄第38-40行, 第8欄第18-35行及び第1 0欄第29行-第11欄第4行 (ファミリーなし)	1-6 12-19 24, 25 27, 36 41-58
		7-11 20-23 26 28-35 37-40
EX	JP, 11-45712, A (セイミケミカル株式会社), 16. 2月. 1999年 (16. 02. 99), 第2欄第13-43行, 第4欄第6-10行, 同第39-44行及び第6欄第4-33行 (ファミリーなし)	1-6 10-22 24, 25 27 34-36 41-58

**This Page Blank (uspto)**

(51) 国際特許分類 H01M 4/58	A1	(11) 国際公開番号 WO00/17948  (43) 国際公開日 2000年3月30日(30.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05092 (22) 国際出願日 1999年9月17日(17.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/282087 1998年9月18日(18.09.98) JP 特願平11/50471 1999年2月26日(26.02.99) JP 特願平11/261516 1999年9月16日(16.09.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒146 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 川上総一郎(KAWAKAMI, Soichiro)[JP/JP] 浅尾昌也(ASAO, Masaya)[JP/JP] 〒146 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 荻上豊規(OGIUE, Toyonori) 〒102 東京都千代田区麹町3-12-11 麹町田村ビル2F Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: <b>ELECTRODE MATERIAL FOR NEGATIVE POLE OF LITHIUM SECONDARY CELL, ELECTRODE STRUCTURE USING SAID ELECTRODE MATERIAL, LITHIUM SECONDARY CELL USING SAID ELECTRODE STRUCTURE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID ELECTRODE STRUCTURE AND SAID LITHIUM SECONDARY CELL</b> (54) 発明の名称 リチウム二次電池の負極用電極材、該電極材を用いた電極構造体、該電極構造体を用いたリチウム二次電池、及び該電極構造体及び該リチウム二次電池の製造方法 <div data-bbox="430 1392 1227 1701" data-label="Image"> </div> (57) Abstract An electrode material for a negative pole of a lithium secondary battery containing particles which comprises an amorphous Sn.A.X alloy having a substantially non-stoichiometric composition, wherein A represents at least one element selected from the transition metal elements, X is an optional component and represents at least one element selected from the group consisting of O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, and Zn, and the content of the component Sn [Sn/(Sn+A+X)] is 20 to 80 atomic %. An electrode structure for a lithium secondary cell composed of the aforementioned electrode material for a negative electrode and a collector comprising material which forms no alloy with lithium in an electrochemical reaction, and a lithium secondary cell having a negative pole of the electrode structure.		

(57)要約

実質的に非化学量論比組成の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有するリチウム二次電池の負極用電極材。[前記式  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  について、Aは、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、Xは、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, 及び Zn から成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、Xは、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の構成元素 Sn の含量は、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$  原子%である。]

前記負極用電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料からなる集電体とで構成されたりチウム二次電池用電極構造体、及び該電極構造体からなる負極を有するリチウム二次電池。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

リチウム二次電池の負極用電極材、該電極材を用いた電極構造体、  
該電極構造体を用いたリチウム二次電池、及び該電極構造体  
及び該リチウム二次電池の製造方法

### 発明の背景

#### 発明の分野

本発明は、リチウムの酸化－還元反応を利用するリチウム二次電池（以下、単にリチウム二次電池と云う）の負極用電極材、該電極材を用いた電極構造体、該電極構造体からなる負極を有するリチウム二次電池、及び前記電極構造体及び前記リチウム二次電池の製造方法に関する。より詳細には、本発明は特定の非晶質合金からなる電極材で構成された高容量でサイクル寿命の長い、リチウム二次電池用の電極構造体、及び該電極構造体からなる負極を有するリチウム二次電池に関する。本発明は、前記電極構造体及び前記リチウム二次電池の製造方法を包含する。

#### 従来技術

最近、大気中に含まれる $\text{CO}_2$ ガス量が増加しつつある為、温室効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、その際化石燃料などの燃焼により発生する $\text{CO}_2$ ガスを多量に排出するため、新たな火力発電所の建設は難しくなって来ている。こうしたことから、火力発電所などの発電施設にて作られた電力をより有効に利用する一つの対策として、一般家庭を含めた電力を消費する場所に二次電池を設置し、余剰電力である夜間電力を該二次電池に蓄え、該二次電池に蓄えた電力を電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、所謂ロードレベリングが提案されている。

また、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、炭化水素などを含む大気汚染に係わる物質を排出しないという特徴を有する電気自動車において使用される二次電池について、高性能にして高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。この

他、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源については、小型にして軽量であり且つ高性能な二次電池の開発が急務になっている。

このような小型にして軽量であり且つ高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウム  
5 インターカレーション化合物を正極活性物質に用い、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターカレートできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極活性物質に用いたロッキングチェア型  
の所謂“リチウムイオン電池”の開発が進み、一部実用化されつつある。しかしながら、このようにカーボン材料（グラファイト）で構成  
10 された負極を有するリチウムイオン電池は、該負極は理論的には炭素原子当たり最大  $1/6$  のリチウム原子しかインターカレートできないので、以下に述べるような問題がある。即ち、充電時に、該リチウムイオン電池の  
カーボン材料（グラファイト）からなる負極に理論量以上のリチウム量を  
15 インターカレートしようとした場合或いは高電流密度の条件で充電した場合には、該負極の表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極との間に内部短絡が生ず  
る可能性がある。依って、負極をカーボン材料（グラファイト）で構成する  
リチウムイオン電池では、十分なサイクル寿命を達成することは極めて  
20 難しい。こうしたことから、斯かるリチウムイオン電池の構成では、金属リチウムを負極活性物質に使用した場合のリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池を実現することは極めて難しい。

ところで、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至って  
25 いない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、前記負極の金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これらのことが原因で充放電の繰り返しによってリチウムがデンドライト状に



成長し、負極と正極の間に内部短絡を引き起こし、それが故に寿命に至るものと考えられている。

また、上述したようにリチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部において短時間5に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高まったりすることがある。いずれにしても、リチウムのデンドライトの成長により、短絡による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

上述した金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点、即ち、該負極の10 金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、該負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命を充分長くできないこと、金属リチウムを負極15 に用いた二次電池に匹敵するエネルギー密度は充分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

上記提案の他、充電時にリチウムと合金を形成するアルミニウム、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛、ビスマス等の金属、これら20 金属からなる合金、或いはこれら金属とリチウムの合金を負極に用いた二次電池が、特開平 8-64239 号公報、特開平 3-62464 号公報、特開平 2-12768 号公報、特開昭 62-113366 号公報、特開昭 62-15761 号公報、特開昭 62-93866 号公報、及び特開昭 54-78434 号公報に開示されている。しかし、これらの公報には、前記負極を二次電池に使用することの記載はあるものの、該負極の具体的形状25 について開示するところはない。ところで、上記合金材料を一般的な形状である箔状を含む板状部材として二次電池（リチウムを負極活物質とした二次電池）の負極として用いた場合、該負極の電極材料層における電池反応に寄与する部分の比表面積が小さく、そのため大電流で所望の充放電を効率的に行うのは困難である。

更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、該負極について、充電時にリチウムとの合金化による体積膨張が起こり、そして放電時に該膨張した体積の収縮が起こるところ、この体積変化が大きく、これにより該負極は歪みを受けてそこに亀裂が生じることがある。該負極がこのような状態になった状態で、充放電サイクルを繰り返すと該負極に微粉化が起こり、該負極のインピーダンスが上昇し、電池サイクル寿命を短くしてしまう。こうしたことから、前記二次電池は実用化には至っていないのが実状である。

この他、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES の EXTENDED ABSTRACTS WED-2 (P 69~72) [以下、単に「文献」と略称する]には、直径0.07mmの銅ワイヤーに、電気化学的に、スズ、もしくは合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい(200~400nm)層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く(約3 $\mu$ m)した電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上する旨記載されている。

また前記文献には、0.25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、1.7Li/Sn (スズ1原子当たり1.7個のLiと合金化する)まで充電し、0.9V vs Li/Li<sup>+</sup>までの放電を繰り返した評価において、直径1.0mmの銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ(粒径)が2000~4000nmの電極に対して、200~400nmのスズ粒子の電極が約4倍、Sn<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.09</sub>合金電極が約9倍、Sn<sub>0.72</sub>Sb<sub>0.28</sub>合金電極が約11倍寿命が向上する旨記載されている。

しかし、上記文献に記載の評価結果は、対極にリチウムを用いた場合のものであって、実際の電池形態についてのものではない。また、上述したようなサイズの粒子からなる電極は、直径0.07mmの銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形状のものではない。更に、上述したように、直径1.0mmといった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合、粒子サイズ(粒径)が2000~4000nmである層が形成されることが理解されるが、この場合電池として

の寿命は著しく低下する。

更に、特開平 5 - 1 9 0 1 7 1 号公報、特開平 5 - 4 7 3 8 1 号公報、  
特開昭 6 3 - 1 1 4 0 5 7 号公報、及び特開昭 6 3 - 1 3 2 6 4 号公報に  
は、各種リチウム合金を負極に使用したリチウム二次電池が開示されてい  
5 て、これらの二次電池は、デンドライトの析出を抑制し充電効率を高めサ  
イクル寿命を向上させたものである旨記載されている。また、特開平 5 -  
2 3 4 5 8 5 号公報には、リチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成  
しにくい金属粉を一様に付着させたものからなる負極を有するリチウム二  
次電池が開示されていて、該二次電池は、デンドライトの析出を抑制し充  
10 電効率を高めサイクル寿命を向上させたものである旨記載されている。し  
かし、これらの公報に記載された負極は、いずれも、リチウム二次電池の  
サイクル寿命を飛躍的に伸ばす決定的なものたり得ないものである。

特開昭 6 3 - 1 3 2 6 7 号公報には、板状のアルミニウム合金を主な例  
とした非晶質金属とリチウムとを電気化学的に合金化したりリチウム合金を  
15 負極に用いたりリチウム二次電池が開示されており、該二次電池は充放電特  
性の優れたものである旨記載されている。しかしながら、当該公報に記載  
された技術内容からでは、高容量で且つ実用領域のサイクル寿命のリチウ  
ム二次電池の実現は困難である。

特開平 1 0 - 2 2 3 2 2 1 号公報には、Al、Ge、Pb、Si、Sn、及び Zn  
20 の中から選ばれる元素の低結晶または非晶質の金属間化合物を負極に用い  
たりリチウム二次電池が開示されており、該二次電池は高容量でサイクル特  
性に優れたものである旨記載されている。しかしながら、実際には、こ  
うした金属間化合物の低結晶化または非晶質化は極めて難しい。こうした  
ことから、当該公報に記載された技術内容からでは、高容量で且つ長サイ  
25 クル寿命のリチウム二次電池の実現は困難である。

以上述べたように、リチウム二次電池（リチウムの酸化－還元反応を利用  
する二次電池）では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化  
が解決すべき大きな課題となっている。

### 発明の要約

本発明は、リチウム二次電池についての上述した従来技術の状況に鑑みてなされたものである。

5 本発明の目的は、非晶質合金からなり、優れた特性を有する、リチウム二次電池（即ち、リチウムの酸化還元反応を利用する二次電池）の負極の構成材料として好適な負極用電極材を提供することにある。

本発明の別の目的は、前記電極材で構成された、高容量でサイクル寿命の長い、リチウム二次電池の負極用の電極構造体を提供することにある。

10 本発明の他の目的は、前記電極構造体からなる負極を有し、サイクル寿命が長く且つ高エネルギー密度であるリチウム二次電池を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記電極構造体及び前記リチウム二次電池の製造方法を提供することにある。

15 本発明により提供されるリチウム二次電池の負極用の電極材（負極用電極材）は、具体的には、実質的に非化学量論比組成の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有することを特徴とするものである。該式  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  について、A は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、X は、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。

20 但し、X は、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の構成元素 Sn の含量は、全構成元素 Sn、A 及び X の各元素（原子）の原子数において、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$  原子％である。該電極材は、優れた特性を有し、リチウム二次電池の負極の構成材料（即ち、負極活性物質）として極めて好適なものである。

25 本発明により提供されるリチウム二次電池の負極用の電極構造体は、具体的には、前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有する負極用電極材で構成されたことを特徴とするものである。該電極構造体は、高容量でサイクル寿命が長く、リチウム二次電池の負極としての使用に極めて好適なものである。即ち、該電極構造体をリチウム二次電池の負極としての使

用する場合、従来技術の二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題が望ましく解決される。

- 5 本発明により提供されるリチウム二次電池は、具体的には、負極、正極及び電解質を具備したリチウムの酸化還元反応を利用する二次電池において、前記負極が上記負極用の電極構造体からなるものであることを特徴とするものである。該リチウム二次電池は、サイクル寿命が長く、放電曲線がなだらかで、高容量にして高エネルギー密度のものである。

#### 図面の簡単な説明

- 10 図1は、本発明の電極構造体の構造の一例を模式的に示す略断面図である。

図2は、本発明の二次電池構成の一例を模式的に示す略断面図である。

図3は、単層式偏平型電池の構造を模式的に示す略断面図である。

- 15 図4は、スパイラル式円筒型電池の構造を模式的に示す略断面図である。

図5は、後述する実施例3における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図6は、後述する実施例4における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

- 20 図7は、後述する実施例4において調製した非晶質 $\text{Sn}-\text{Co}$ 合金粉末の粒度分布を示す図である。

図8は、後述する実施例7における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

- 25 図9は、後述する実施例8における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図10は、後述する参考例3におけるガスアトマイズ処理後のX線回折チャートを示す図である。

図11は、後述する参考例4における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図 1 2 は、後述する実施例 4 及び実施例 9 における振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 1 3 は、後述する実施例 1 0 及び実施例 1 1 における遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

- 5 図 1 4 は、後述する実施例 1 2 乃至 1 5 における粉碎処理(非晶質化)後の X 線回折チャートを示す図である。

図 1 5 は、後述する実施例 1 2 乃至 1 4 におけるリチウム二次電池の 1 C 充放電サイクル寿命を示す図である。

- 10 図 1 6 は、後述する実施例 1 6 における N o. 1 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 1 7 は、後述する実施例 1 6 における N o. 2 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 1 8 は、後述する実施例 1 6 における N o. 3 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

- 15 図 1 9 は、後述する実施例 1 6 における N o. 4 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 2 0 は、後述する実施例 1 6 における N o. 5 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

- 20 図 2 1 は、後述する実施例 1 6 における N o. 7 の材料についての遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 2 2 は、後述する実施例 1 6 における N o. 8 の材料についての遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 2 3 は、後述する実施例 1 6 における N o. 9 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

- 25 図 2 4 は、後述する実施例 1 6 における N o. 1 1 の材料についての遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 2 5 は、後述する実施例 1 6 における N o. 1 6 の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す図である。

図 2 6 は、後述する実施例 1 6 における N o. 1 7 の材料についての

遊星ボールミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

図27は、後述する実施例16におけるNo. 18の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

図28は、後述する実施例16におけるNo. 20の材料についての遊星ボールミル処理前と処理後のX線回折チャートを示す図である。

図29は、後述する実施例16におけるNo. 21の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図30は、後述する実施例16におけるNo. 22の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

10 図31は、後述する実施例16におけるNo. 24の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図32は、後述する実施例16におけるNo. 25の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

15 図33は、後述する実施例16におけるNo. 26の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図34は、後述する実施例16におけるNo. 27の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図35は、後述する実施例16におけるNo. 28の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

20 図36は、後述する実施例16におけるNo. 29の材料についての遊星ボールミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図37は、後述する実施例16に係わる表10（後述する）に示すNo. 1の材料の電池の充放電曲線を示す図である。

25 図38は、後述する実施例16に係わる表10（後述する）に示すNo. 2の材料の電池の充放電曲線を示す図である。

図39は、後述する実施例2の電池の充放電曲線を示す図である。

図40は、後述する参考例6の電池の充放電曲線を示す図である。

#### 発明及びその好ましい態様の説明

本発明者らは、電気化学反応におけるリチウムの酸化還元反応を利用

するリチウム二次電池についての上述した課題を解決すべく、該リチウム二次電池の負極の構成材料に着目して、該負極の構成材料として使用できる今迄に使用されたことのない幾多の合金を用意し、それら合金について各種の実験を介して検討を行った。その結果、電気化学反応におけるリチウムの酸化一還元反応を利用するリチウム二次電池について、その負極に、

5 少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する、実質的に非化学量論比組成の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有するものからなる材料（即ち、電極材）で構成した電極構造体を使用する場合、これまでにない、高容量で且つ長寿命のリチウム二次電池を達成できることが判

10 った。本発明は、この判明した事実に基づくものである。尚、前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の式  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  について、A は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、X は、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、X は、含有されていなくてもよい。また、

15 上記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の構成元素 M の含量は、全構成元素 Sn, A, 及び X の各元素（原子）の原子数において、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$  原子%である。また、本発明における上記「非化学量論比組成の非晶質合金」は、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない非晶質合金を意味する。当該「非化学量論比組成の非晶質合金」は、二種以上の金属

20 元素が簡単な整数比で結合している金属間化合物とは、相違するものである。より具体的には、本発明における「非晶質合金」の元素組成は、既に周知となっている金属間化合物（規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造をとる）の元素組成、即ち二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合している所定の構造式で表される組成（化学量論組成）とは

25 異なるものである。因みに、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合し、規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造をとるものは、金属間化合物として知られている。本発明の「非化学量論比組成の非晶質合金」は、そうした金属間化合物とは異なるものである。例えば、Sn-Co 合金 については、Sn と Co の原子比が簡単な整数比で表される、 $\text{Sn}_2\text{Co}_3$ ,  $\text{SnCo}$ ,



Sn<sub>2</sub>Co の組成が金属間化合物であることが一般に広く知られている。ところが本発明の非化学量論組成の Sn-Co 合金の組成比は、後述する実施例に示すように前記金属間化合物の組成比からずれていて明らかに異なるものである。このように本発明における「非晶質合金」は、前記化学量論組成とは異なる組成のものであるので、本発明における「非晶質合金」を「非化学量論比組成の非晶質合金」と呼称する。

上述したように、本発明は、実質的に前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子を含有するものからなる電極材を提供する。該電極材は、優れた特性を有し、リチウム二次電池の負極の構成材料（即ち、負極活性物質）として極めて好適なものである。以下、該電極材を負極用電極材と呼ぶこととする。

本発明における「非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子」は、以下に述べる態様を包含する。

- (1) 非晶質相のみの Sn・A・X 合金粒子
- 15 (2) 非晶質相を主に有し、結晶相も有する Sn・A・X 合金粒子
- (3) 結晶子サイズ（100 オングストローム = 10 ナノメートル 未満）の小さなナノクリスタリンの Sn・A・X 合金粒子
- (4) 前記（1）乃至（3）のそれぞれに述べた Sn・A・X 合金粒子が、非金属材料たる炭素材料や有機高分子樹脂材料などで被覆されるなどして複合化された粒子。
- 20

本発明は、前記負極用電極材で構成された、リチウム二次電池の負極用の電極構造体を提供する。具体的には、本発明の電極構造体は、前記負極用電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料からなる集電体とからなるものである。本発明の該電極構造体は、高容量でサイクル寿命が長く、リチウム二次電池の負極としての使用に極めて好適なものである。即ち、該電極構造体をリチウム二次電池の負極としての使用する場合、従来技術の二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題が望ましく解決される。

更に本発明は、前記電極構造体を使用したりチウム二次電池を提供する。具体的には、該リチウム二次電池は、負極、正極及び電解質を具備したりチウムの酸化一還元反応を利用するリチウム二次電池であって、前記負極は上記負極用の電極構造体からなり、前記正極は、リチウムイオンをインターカレートする物質からなることを特徴とする。本発明により提供される該リチウム二次電池は、サイクル寿命が長く、放電曲線がなだらかで、高容量にして高エネルギー密度のものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

- 上述したように、本発明の負極用電極材は、実質的に上記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有するものである。該非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の構成元素である元素Aは、上述したように、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、該非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の構成元素である元素Xは、上述したように、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, 及びZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。前記構成元素Aたる遷移金属元素は、好ましくは、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, 及びWからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である。
- 本発明における前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、 $\text{CuK}\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が、好ましくは $0.2^\circ$ 以上、より好ましくは $0.5^\circ$ 以上、更に好ましくは $1.0^\circ$ 以上のものであることが望ましい。

- また、本発明における前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、 $\text{CuK}\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が、好ましくは $0.5^\circ$ 以上、より好ましくは $1.0^\circ$ 以上のものであることが望ましい。

本発明における前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが好ましくは $500 \text{ \AA}$ 以下、より好ま

しくは200 Å以下、更に好ましくは100 Å以下であることが望ましい。

また、本発明における前記非晶質Sn・A・X合金からなる粒子は、平均粒子径が好ましくは0.5 μm乃至20 μmの範囲、より好ましくは1 μm乃至10 μmの範囲であることが望ましい。

- 5 更に、本発明における前記非晶質Sn・A・X合金からなる粒子は、比表面積が、好ましくは1 m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは5 m<sup>2</sup>/g以上のものであることが望ましい。

- 10 本発明における前記非晶質Sn・A・X合金からなる粒子は、該非晶質Sn・A・X合金を少なくとも30重量%又はそれ以上の量含有するものであることが望ましい。

本発明の前記非晶質Sn・A・X合金からなる粒子を含有してなる負極用電極材は、該粒子を80重量%乃至100重量%の量含有することが望ましい。

- 15 本発明の前記非晶質Sn・A・X合金からなる粒子を含有してなる負極用電極材は、結着剤として水溶性又は非水溶性の樹脂（有機高分子化合物）を含有することができる。この場合、前記結着材の含有量は、1重量%乃至10重量%の範囲であることが望ましい。

- 20 本発明の前記非晶質Sn・A・X合金からなる粒子は、該合金がその構成元素Xとして酸素元素又は/及びフッ素元素を含有しない場合でも、少量元素として酸素元素又は/及びフッ素元素を含有しても良い。この場合、前記酸素元素の含有量は、好ましくは0.05重量%乃至5重量%の範囲、より好ましくは0.1重量%乃至3重量%の範囲である。また、前記フッ素元素の含有量については、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。

- 25 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、炭素を含有したものであることが好ましい。

本発明の非晶質Sn・A・X合金は、具体的には、例えば、以下に述べるような元素構成のものであることができる。

(1) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、Pb, B

i, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca及びSrからなる群(a)、希土類金属元素からなる群(b)、及びメタロイド元素からなる群(c)の三群の中から選ばれる一元素を少なくとも含有する。この場合、前記希土類金属元素からなる群(b)は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 及びLuからなるものであることが望ましい。また、前記メタロイド元素からなる群(c)は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, 及びTeからなるものであることが望ましい。

(2) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、前記群(a)、前記群(b)、及び前記群(c)の三群の中から選ばれる二元素を少なくとも含有する。

(3) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、前記群(a)、前記群(b)、及び前記群(c)の三群の中から選ばれる三元素を少なくとも含有する。

(4) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、前記群(a)から選ばれる一元素と、前記群(b)から選ばれる一元素を少なくとも含有するものとする。

(5) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、前記群(a)から選ばれる一元素と、前記群(c)から選ばれる一元素を少なくとも含有するものとする。

(6) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、前記群(b)から選ばれる一元素と、前記群(c)から選ばれる一元素を少なくとも含有するものとする。

(7) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、前記群(a)から選ばれる一元素、前記群(b)から選ばれる一元素、及び前記群(c)から選ばれる一元素を少なくとも含有する。

(8) 本発明の非晶質Sn・A・X合金は、Sn元素以外に、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La及びMgからなる群から選ばれる一元素と、Co, Ni, Fe, Cr及びCuからなる群から選ばれる一元素を含有するも

のとする。

- (9) 本発明の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、 $\text{Sn}$  元素以外に、 $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{La}$  及び  $\text{Mg}$  からなる群から選ばれる一元素と、 $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$  及び  $\text{Cu}$  からなる群から選ばれる一元素と、 $\text{C}$ ,  $\text{B}$  及び  $\text{P}$  からなる群から選ばれる一元素を含有する。

本発明の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金については、原子のサイズの異なる元素を2種類又はそれ以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。例えば、原子のサイズの異なる元素を2種類使用する場合、それら元素の原子サイズは10%以上異なるのが好ましく、12%以上異なるのがより好ましい。更に、原子のサイズの異なる3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

本発明の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の好ましい具体例は、以下に示すものである。

- (1)  $\text{Sn}$  元素と、上記Aで示される遷移金属元素、即ち、 $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Y}$ , および  $\text{Mn}$  からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素とからなる組成の非晶質合金の好ましい具体例：

$\text{Sn}-\text{Co}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ni}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Fe}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Cu}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Mo}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Cr}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ag}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Zr}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ti}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Nb}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Y}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Ni}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Cu}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Fe}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Ag}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Mo}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Nb}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ni}-\text{Cu}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ni}-\text{Fe}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Cu}-\text{Fe}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Co}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Zr}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Zr}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Mo}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Mo}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ti}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ti}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}-\text{Mn}$  非晶質合金,  $\text{Sn}-\text{Ti}-$

Co-Fe-Ni-Cr-Mn 非晶質合金, Sn-Y-Co 非晶質合金, Sn-Y-Ni 非晶質合金, Sn-Y-Cu 非晶質合金, Sn-Y-Fe 非晶質合金, 及び Sn-Y-Fe-Ni-Cr 非晶質合金。

(2) 上記(1)に記載の組成に上記Xで示される元素であるC, P, B, La, Ce, Mg, Al, Zn, Bi, Si, Ge, 及びCaからなる群からえらばれる少なくとも一種の元素加えた組成の非晶質合金の好ましい具体例:

Sn-Co-C 非晶質合金, Sn-Ni-C 非晶質合金, Sn-Fe-C 非晶質合金, Sn-Cu-C 非晶質合金, Sn-Fe-Ni-Cr-C 非晶質合金, Sn-Co-Fe-Ni-Cr-C 非晶質合金, Sn-Cu-Fe-Ni-Cr-C 非晶質合金, Sn-Co-Fe-Ni-Cr-Mn-C 非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-C 非晶質合金, Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn-C 非晶質合金, Sn-Co-Mg 非晶質合金, Sn-Ni-Mg 非晶質合金, Sn-Fe-Mg 非晶質合金, Sn-Cu-Mg 非晶質合金, Sn-Co-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Mg-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-Si 非晶質合金, Sn-Ni-Si 非晶質合金, Sn-Fe-Si 非晶質合金, Sn-Cu-Si 非晶質合金, Sn-Co-Si-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-Si-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Si-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-Ge 非晶質合金, Sn-Ni-Ge 非晶質合金, Sn-Fe-Ge 非晶質合金, Sn-Cu-Ge 非晶質合金, Sn-Co-Ge-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-Ge-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Ge-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-La 非晶質合金, Sn-Ni-La 非晶質合金, Sn-Fe-La 非晶質合金, Sn-Cu-La 非晶質合金, Sn-Co-La-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-La-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-La-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-Ca 非晶質合金, Sn-Ni-Ca 非晶質合金, Sn-Fe-Ca 非晶質合金, Sn-Cu-Ca 非晶質合金, Sn-Co-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-Zn 非晶質合金, Sn-Ni-Zn 非晶質合金, Sn-Fe-Zn 非晶質合金, Sn-Cu-Zn 非晶質合金, Sn-Co-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-Al 非晶質

合金, Sn-Ni-Al 非晶質合金, Sn-Fe-Al 非晶質合金, Sn-Cu-Al 非晶質合金, Sn-Co-Al-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-Al-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Al-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-P 非晶質合金, Sn-Ni-P 非晶質合金, Sn-Fe-P 非晶質合金, Sn-Cu-P 非晶質合金, Sn-Co-P-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-P-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-P-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Co-B 非晶質合金, Sn-Ni-B 非晶質合金, Sn-Fe-B 非晶質合金, Sn-Cu-B 非晶質合金, Sn-Co-B-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, Sn-Cu-B-Fe-Ni-Cr 非晶質合金, 及び Sn-B-Fe-Ni-Cr 非晶質合金。

- 10 本発明の非晶質 Sn・A・X 合金は、Li 元素を 2 原子%乃至 30 原子%の範囲の量含有するのが好ましい。

本発明の非晶質 Sn・A・X 合金は、窒素元素(N)又は/及び硫黄元素(S)を 1 原子%乃至 30 原子%の範囲の量含有することができる。

- 15 上述したように、本発明の電極構造体は、前記負極用電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料からなる集電体とで構成される。該負極用電極材は、前記集電体上に形成されるのが好ましい。該電極構造体中の前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子の含有量は、25 重量%以上であるのが好ましい。また、上述したように、該負極用電極材を構成する前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、該非晶質 Sn・A・X 合金を少なくとも 30 重量%又はそれ以上の量含有することが望ましい。

本発明の電極構造体の構成材料である前記負極用電極材は、水溶性又は非水溶性の有機高分子化合物からなる結着剤を含有するが望ましい。

- 25 上述したように、本発明のリチウム二次電池は、上記の電極構造体を用いた負極、正極、及び電解質を具備したリチウムの酸化-還元反応を利用するものである。本発明のリチウム二次電池における前記正極は、充放電反応においてリチウムイオンをインターカレートし又該リチウムイオンをデインターカレートする機能を有する非晶質相を含有する正極活物質より構成するのが望ましい。該正極活物質としては、非晶質金属酸化物を含む材料を使用するのが望ましい。

上述したように、本発明は、前記電極構造体の製造方法を提供する。該製造方法は、上述した負極用電極材を集電体上に配設する工程を有することを特徴とする。該負極用電極材を集電体上に配設する工程は、プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に配設する工程を包含することができる。この他、前記負極用電極材を集電体上に配設する工程は、前記電極材に前記結着剤を混合し、必要に応じて溶媒を添加してペースト状物質を調製し、該ペースト状物質を前記集電体上に配設する工程を包含することができる。

また、上述したように、本発明は、リチウム二次電池の製造方法を提供する。該製造方法は、具体的には、負極、正極及び電解質を具備したリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池の製造方法であって、上述した非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有する電極材を負極用の集電体上に配設して前記負極としての電極構造体を形成する工程を有することを特徴とする。該負極を形成する工程は、プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に配設する工程を包含することができる。この他、前記負極を形成する工程は、前記電極材に上記結着剤を混合し、必要に応じて溶媒を添加してペースト状物質を調製し、該ペースト状物質を前記集電体上に配設する工程を包含することができる。

以下に、本発明を図を用いて詳述する。

## 20   〔電極構造体〕

図 1（図 1（a）及び図 1（b））は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する、上述した非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる非晶質相を有する粒子（以下、これを「非晶質相を有する粉末合金粒子」又は「非晶質合金粒子」と云う）を含有する電極材を用いた電極構造体 102 の断面を模式的に示す概念図である。図 1（a）は、集電体 100 上に、前記非晶質相を有する粉末合金粒子を用いた電極材料層 101 が設けられた電極構造体 102 を示す。図 1（b）は、集電体 100 上に電極材料層 101 を設けてなる電極構造体 102 を示す。図 1（b）における電極材料層 101 は、前記非晶質相を有する粉末合金粒子 103、導電補助材 104、及



び結着剤 105 で構成されている。尚、図 1 (a) 及び図 1 (b) では、集電体 100 の片面のみに電極材料層 101 が設けられているが、電池の形態によっては集電体 100 の両面に設けることができる。

上述したように、負極が本発明の電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質合金粒子から形成されていることで、合金粒子間に間隙（空間）ができ、充電時の非晶質合金粒子の膨張が許容できる空間が確保されるため、電極の破壊が抑制される。更に、この非晶質合金粒子が、非晶質相を有することで、リチウムとの合金化時に体積膨張が低減できる。そのため、上述したように本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質合金粒子をリチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。尚、負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する板状の金属から成っていた場合、充電時の負極の膨張は大きく、充電と放電のくり返しにより、クラックが起き、負極の破壊が起こり、長寿命の二次電池を達成することはできない。

以下、電極構造体 102 の作製方法の一例について説明する。

(1) 図 1 (a) の電極構造体 102 は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有する非晶質合金粒子からなる電極材料層 101 を、該非晶質合金粒子のプレス成形などの手法を用いて、直接、集電体 100 上に形成することにより作製できる。

(2) 図 1 (b) に示す電極構造体 102 は、本発明のリチウムと合金化する非晶質相を有する非晶質合金粒子 103、導電補助材 104、結着材 105 を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを調製し、該ペーストを集電体 100 上に塗布し、乾燥して、電極材料層 101 を集電体 100 上に形成することにより作製できる。この場合、必要に応じてロールプレス等で形成する電極材料層 101 の厚み又は密度を調整することができる。

〔集電体 100〕

集電体 100 は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給し、

- また放電時に発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体 100 を二次電池の負極に適用する場合、集電体 100 の構成材料としては、電気伝導度が高く、且つ、電池反応に不活性な材料を用いるのが望ましい。該材料の好ましい例としては、電気化学反応でリチウムと合金化しない金属材料が挙げられる。そうした金属材料の具体例は、銅、ニッケル、鉄、チタン等の金属、及びこれら金属の合金、例えば、ステンレススチール等である。集電体 100 の形状は、板状であるのが望ましい。この場合の「板状」とは、厚みについては実用の範囲のものであればよく、厚み約 100  $\mu\text{m}$  程度もしくはそれ以下の所謂“箔”と称される形態も包含する。
- また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

〔電極材料層〕

- 電極材料層 101 は、上述したように本発明の電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質相を有する非晶合金粒子からなる層である。電極材料層 101 は、前記非晶質合金粒子のみで構成された層であっても、或いは該非晶質合金粒子と導電補助材や結着剤としての有機高分子材料（水溶性又は非水溶性の有機高分子化合物）などの複合化された層であってもよい。前記非晶質合金粒子を電極材料層の主たる構成材料とすることで、該電極材料層をリチウム二次電池の負極に使用した場合、該電極材料層の充電時の膨張及び充放電のくり返しにより発生するクラックが抑制される。

- 前記複合化された層は、前記非晶質合金粒子に、適宜、導電補助材、結着剤を加えて混合し、塗布し、加圧成形して形成される。容易に塗布できるようにするために、前記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることが好ましい。上記の塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材と結着剤を、あるいは結着剤を混合せずに上記主材（即ち、前記非晶質合金粒子）と導電補助材のみを、集電体上に加圧成形して、電極材料層を形成することも可能である。

本発明の非晶質合金粒子の調製は、原料として、2 種類以上の元素、好

ましくは3種類以上の元素、より好ましくは4種類以上の元素を用いて行う。これらの元素の中、主元素のスズ以外の元素としては、主元素のとの原子寸法比が約10%以上異なる元素を選択するのが望ましい。例えば、スズの原子半径の1.1倍以上の原子半径の元素としてはCe, Sr, Ba, Ca, Pb, Bi, La, Y等が挙げられる。また、0.9倍以下の原子半径の元素としてはRu, Ge, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, S, P, Si, Be, B, C, N等が挙げられる。主元素以外の元素は合金の調製装置を構成する材料から混入してもよい。

本発明の非晶質合金粒子の調製方法としては、適当な粉碎機（ミル）で直接原料の混合、合金化、非晶質化を同時に行う方法が挙げられる。また、原料を混合した後、熔融させて合金溶湯を急冷する、単ロール又は双ロール急冷法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスク式アトマイズ法、遠心急冷法、などの方法で非晶質化した合金を調製し、各種粉碎機（ミル）で微粉末化し、更に非晶質化を促進する方法も挙げられる。微粉化によって比表面積を高めることができる。

上記粉碎機（ミル）としては、粉碎能力の高いものがよく、例えば、ローラミル、高速回転ミル、容器駆動媒体ミル（ボールミル）、媒体攪拌ミル、ジェットミル等が使用できる。例えば、後述する実施例に記載したように、ボールの衝突を利用した各種粉末の冷間圧接と破碎を繰り返す過程で合金化が可能な遊星ボールミルや振動ボールミルなどの容器駆動媒体ミルを合金化と非晶質化に用いるのが好ましい。

上記機械的粉碎混合の処理雰囲気としては、アルゴンガスや窒素ガスに代表される不活性ガス雰囲気が好ましい。上記粉碎混合装置への生成物の付着を抑えるためにアルコール類を処理時に添加することもできる。添加するアルコールの量としては、1重量%乃至10重量%の範囲が好ましく、1重量%乃至5重量%の範囲がより好ましい。

上記機械的粉碎混合装置の代表例である、ボールミルを使用した機械粉碎混合による非晶質相を有する合金粒子の調製では、ポット（容器）及びボールの材質、ボールの大きさ（直径）と数量、原料の量、粉碎混合速度

等の関係するパラメーターの最適化が重要である。ポット及びボールの材質としては、高硬度にして高密度であり、熱伝導性が高いことが必要である。そうした材質の好適な例としては、ステンレススチール、クロム鋼、窒化ケイ素等が挙げられる。前記ボールの大きさについては、取り扱いが  
5 容易な範囲で小さいものが好ましい。上記各種のパラメーターが与える影響に関しては、ボールの運動量が合金化のために必要なエネルギーを与え、ボールとポット（容器）内壁の熱伝導と放熱速度が非晶質化に必要な冷却速度を与えると考えられる。

前記非晶質合金粒子の原料としては、例えば、上述の式  $S_n \cdot A \cdot X$  からする  $S_n$  元素たる  $S_n$  金属の粉末、元素  $A$  たる所定の遷移金属の粉末、  
10 及び元素  $X$  たる  $O$ 、 $F$ 、 $N$ 、 $Mg$ 、 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Ca$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $C$ 、 $P$ 、 $B$ 、 $Bi$ 、 $Sb$ 、 $Al$ 、 $In$  及び  $Zn$  の中の少なくとも一種の金属の粉末を使用するように、元素  $S_n$ 、元素  $A$ 、及び元素  $X$  のそれぞれについての所定の原料を使用してもよい。或いは、 $S_n$  元素用原料の他に、本発明の非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  の元素構成として上記（１）乃至（８）に例示し元素を含有する適  
15 宜の原料等を用いても良い。こうした原料の形状としては粉末形状が好ましい。

本発明において結着剤としての有機高分子材料としては、上述したように、水溶性又は非水溶性の有機高分子化合物が使用できる。これらの中、水  
20 溶性有機高分子化合物がより好ましい。

そうした水溶性有機高分子化合物の好ましい具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シア  
25 ノエチルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん、デキストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリ  $N$ -ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム、ポリビニルアセテート等が挙げられる。

また、前記非水溶性有機高分子化合物の好ましい具体例としては、ポリビ

ニルフルオライド、ポリビリニデンフルオライド、4フッ化エチレンポリマー、3フッ化エチレンポリマー、2フッ化エチレンポリマー、エチレン-4フッ化エチレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマー、3フッ化塩化エチレンポリマー等のフッ素含有ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー；シリコン樹脂；ポリ塩化ビニル；ポリビニルブチラール等が挙げられる。

上記結着剤の電極材料層に占める割合は、充電時により多くの活物質量を保持するために、1重量%乃至20重量%の範囲とすることが好ましく、2重量%乃至10重量%の範囲とすることがより好ましい。

上記導電補助材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の非晶質炭素、黒鉛構造炭素等の炭素材、或いはニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム等の金属材料を用いることができる。当該導電補助材としては、例えば、炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の0乃至20重量%の範囲で配合して用いる。上記導電補助材の形状は、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、或いは針状であるのが好ましい。より好ましくは、これらの形状から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

#### 〔電極材料層（活性物質層）の密度〕

本発明の非晶質合金粒子は、従来の黒鉛等の炭素材料に比べて、充電時に体積膨張があるために、該非晶質合金粒子を主材に用いて集電体上に形成する電極材料層（活性物質層）の密度は、高すぎると充電時の体積膨張で集電体とのはがれを引き起こし、低すぎると粒子間の接触抵抗が増し集電能が低下する。従って、前記電極材料層（活性物質層）の密度は、好ましくは2.0～3.5 g/cm<sup>3</sup>の範囲、より好ましくは2.3～3.0 g/cm<sup>3</sup>の範囲である。

## 〔非晶質合金〕

本発明の電気化学反応でリチウムとの合金を形成する上記非晶質合金粒子が、短距離秩序性はあるが長距離秩序性はない非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に大きな結晶構造の変化を伴わないので、体積膨張は小さい。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しのよっても負極のクラックや破壊が起きにくく性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

前記非晶質合金粒子が非晶質相を含むものであるか若しくは非晶質のものであるかは、以下の分析方法により確認することができる。

Cu K  $\alpha$  線源によるX線回折分析による回折角に対するピーク強度をとったX線回折チャートでは、本来、結晶質のピークはシャープ出るのに対し、非晶質相を含有するとピークの半価幅が広がりブロードなピークとなり、完全に非晶質になるとX線回折ピークは全く認められなくなる。また、X線回折分析の結果から計算される、或る原子からどれだけ隔たった点に他の原子がどれだけ存在しているかを示す関数である動径分布関数では、原子間距離が一定の結晶に見られる特定の距離の点に鋭いピークが現われるものとは異なり、非晶質では原子の大きさ付近の短距離での密度は大きい離れた長距離での密度は小さくなる。

電子線回折分析によって得られる電子線回折パターンでは、結晶のスポットパターンから非晶質に移っていくとリングパターン→ディフューズリングパターン→ハローパターンへと変化していく。ディフューズリングパターンだと非晶質相を有し、ハローパターンだと非晶質だと判断することができる。

更に、示差走査熱量測定DSC (differential scanning calorimeter) 分析では、非晶質相を有した金属粉の加熱（例えば、スズ合金であれば200℃乃至600℃程度の範囲）で結晶化による発熱ピークが観測される。

上述したように、本発明において使用する非晶質相を有する合金は、上

述したように、2元素系非晶質合金及び3元素系非晶質合金の他に、4種類以上の元素を含有した多元素系非晶質合金であってもよい。

本発明の非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  合金についての式  $S_n \cdot A \cdot X$  に係わる上述の説明では、該非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  合金の構成元素  $S_n$ 、 $A$  および  $X$  は、  
5  $S_n / (S_n + A + X) = 20 \sim 80$  原子% の関係となっていて、元素  $S_n$  の該非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  合金中の比率（即ち、含量）は、 $20 \sim 80$  原子% である。しかしながら、該元素  $S_n$  の比率（即ち、含量）は、より好ましくは  $30$  原子% 乃至  $75$  原子% の範囲であり、更に好ましくは  $40$  原子% 乃至  $70$  原子% の範囲である。また、前記構成元素  $S_n$ 、 $A$  および  $X$  の夫々の比率（原子%）の大小は、好ましくは  $S_n > A$  の1元素  $>$   $X$  の1元素、より好ましくは  $S_n >$  全  $A$  の元素  $>$  全  $X$  の元素、の関係にあるのが望ましい。

また、本発明の前記非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  合金からなる非晶質相を有する合金粒子に含まれる、構成元素  $A$  たる遷移金属元素の比率（含量）は、好  
15 ましくは  $20$  原子% 乃至  $80$  原子% の範囲であり、より好ましくは  $20$  原子% 乃至  $70$  原子% の範囲であり、更に好ましくは  $20$  原子% 乃至  $50$  原子% の範囲である。

また構成  $X$  元素の含量については、 $0$  原子% 乃至  $50$  原子% の範囲が好ましく、 $1$  原子% 乃至  $40$  原子% の範囲がより好ましい。

20 本発明においては、金属結合半径、或いは *van der Waals* 半径等から計算される原子のサイズが  $10\%$  乃至  $12\%$  以上異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。さらに、3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易  
25 に起こりやすくなる。

原子サイズの小さな  $C$ 、 $P$ 、 $B$  の元素の他にも  $O$ 、 $N$  の原子サイズの小さな元素を入れることによって上記金属元素間の隙間を減少させ、さらに原子の拡散を容易でなくすることができ非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

上述した非晶質合金粒子の調製を酸素の含有された雰囲気下で行うことによって、酸素を含有させ、非晶質化が容易にはなるが、酸素の含量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の非可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。よって、上述  
5 したように、酸素元素の含量は0.05重量%乃至5重量%の範囲が好ましく、0.1重量%乃至3重量%の範囲がより好ましい。

本発明においては、Sn、Al、Si、Geなどの金属元素の電極材層中の濃度は、電極構造体の中心部の集電体付近では低く、二次電池の電極  
10 として使用した場合の電解質と接する側で高く、濃度勾配があるのが好ましい。これによって、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮に起因する集電体と電極材料層との界面でのはがれを抑制することがさらに可能になる。

さらに、前記非晶質Sn・A・X合金は、Li元素を2原子%乃至30  
15 原子%の範囲の量含有することが好ましく、5原子%乃至10原子%の範囲の量含有することがより好ましい。前記合金が、Li元素を含有することによって、前記合金を負極に用いてリチウム二次電池を作製した場合には、充放電時のリチウムの不可逆量も低減することができる。また、前記合金が、N、S、Se、及びTeからなる群から選ばれる一種類以上の元素を1原子%乃至30原子%の量含有することも好ましい。このように、  
20 N、S、Se、及びTeからなる群から選ばれる一種類以上の元素を所定量含有することで、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮をさらに抑制することが可能になる。前記Li又は前記N、S、Se、及びTeからなる群から選ばれる一種類以上の元素の合金への添加は、合金調製時又は調製後に、Li-Alなどの各種リ  
25 チウム合金、チッ化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムを混合することによって行うことができる。

上記非晶質合金粒子中の非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりブ



- ロードとなる。前記非晶質相を有する非晶質合金粒子は、Cu K  $\alpha$  線の X 線回折における、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が、 $0.2^\circ$  以上であることが好ましく、 $0.5^\circ$  以上であることがより好ましく、 $1.0^\circ$  以上あることが更に好ましい。更に、Cu K  $\alpha$  線の X 線回折における、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が、 $0.5^\circ$  以上であることが好ましく、 $1.0^\circ$  以上あることがより好ましい。

- 非晶質 Sn 合金の Cu K  $\alpha$  線源による X 線回折分析では、回折角  $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  にピークが観測され、概ね回折角  $2\theta = 28^\circ \sim 37^\circ$  と、回折角  $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$  に主なピークが観察され、Sn 含有量が大きく異ならなければ、回折角と半値幅から計算される結晶子サイズとサイクル寿命の相関が認められる。即ち、Sn 含有量が同程度であれば、結晶子サイズが小さいほど電池のサイクル寿命が伸びる。理想的には、X 線回折ピークが無い結晶子サイズがゼロに近づく程良い。

- 特に、金属スズ、もしくは Sn-Li 合金をリチウム電池の負極に用いた場合、Sn 1 原子当たり最大 4.4 のリチウム原子を取り込むことが知られており、単位重量あたりの理論容量は、 $790 \text{ Ah/kg}$  であり、グラファイトの  $372 \text{ Ah/kg}$  よりも、2 倍以上理論的に高容量化できるが、二次電池にした場合の充放電サイクル寿命が短く実用化されていない。しかし、本発明の Sn 合金の非晶質相を有する合金粒子からなる電極材料層を最適に調製することで、このような理論的に高い容量を実用化でき、更に充放電サイクル寿命や良好な放電特性などの他の性能についても共に向上させることができる。

〔非晶質合金粒子の粒径〕

- 上述したように主材としての非晶質合金粒子の平均粒径を、 $0.5 \mu\text{m}$  乃至  $20 \mu\text{m}$  の範囲内に制御することが好ましい。このような平均粒径の粒子からなる層を板状集電体上に良好に形成することができる。更に平均粒径を  $0.5 \mu\text{m}$  乃至  $10 \mu\text{m}$  の範囲にすることがより好ましい。

## 〔結晶子の大きさ〕

前記非晶質合金粒子の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさは、好ましくは500 Å（オングストローム）以下の範囲に、より好ましくは200 Å以下の範囲に、更に好ましくは100 Å以下の範囲に制御することがより望ましい。このように微細な結晶粒のものをを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にすることができ、充電容量を向上できる、また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことが可能になる。

- 10 尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源にCuK $\alpha$ を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

$$L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

$L_c$ ：結晶子の大きさ

- 15  $\lambda$ ：X線ビームの波長

$\beta$ ：ピークの半価幅（ラジアン）

$\theta$ ：回折線のブラッグ角

## 〔非晶質相の割合〕

- 20 前記非晶質相を有する合金粒子を不活性ガス雰囲気下もしくは水素ガス雰囲気下で、600℃以上の温度で熱処理して結晶化したものから得られるX線回折ピーク強度を結晶質100%（強度 $I_c$ ）とすることで、非晶質相の割合いを簡便に求めることができる。

前記非晶質相を有する合金粒子のX線回折ピーク強度を $I_a$ とすると非晶質相の割合いは $(1 - I_a / I_c) \times 100\%$ である。

- 25 本発明では上記式から計算される非晶質の割合は、30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、70%以上であることが更に好ましい。

## 〔非晶質合金粒子の好ましい比表面積〕

前記非晶質合金粒子をリチウム二次電池の負極材料として用いる場合、

充電時に析出するリチウムとの反応性を高め、均一に反応させるように、非晶質合金粒子は取り扱いが容易で、電子伝導が低下して電極を形成した場合の電極のインピーダンスが高くない程度に、また、電極材料層を形成しやすい程度に、粒子径は細かく、比表面積も大きい方が電気化学反応を容易にする点で好ましい。

前記非晶質合金粒子の比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

前記金属粉末の比表面積は、ガス吸着を用いたBET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で計測される。

#### 10 〔非晶質合金粒子の酸化抑制〕

粉末状の金属は、空気と反応して燃焼し酸化物になり易いが、前記非晶質合金粒子の表面を薄い酸化被膜若しくはフッ化物被膜で被覆することによって、該合金粒子の酸化が進行するのを抑制することが可能になり、安定に保存することができる。上記酸化被膜で被覆する方法としては、非晶質合金粒子を調製後微量の酸素を導入して酸化被膜を形成する方法が挙げられる。また、非晶質合金粒子の調製を酸素を含有した雰囲気下で行うことによって、酸素元素を含有する非晶質合金粒子を調製する方法もある。このように酸素元素を含有させることによって、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の非可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸化抑制は上記方法以外に、非晶質合金粒子の調製時に酸化防止剤を添加する方法もある。

上記フッ化物被膜を形成する方法としては、非晶質合金粒子を調製後フッ化水素酸或いはフッ化アンモニウム等のフッ素化合物を含有する溶液に浸漬処理し形成する方法が挙げられる。

薄い酸化物被膜若しくはフッ化物被膜で被覆した非晶質合金粒子の、酸素元素又は/及びフッ素元素の含有量は5重量%以下、特に0.05重量%乃至5重量%の範囲の量含有することが好ましい。更に、酸素元素又は

/及びフッ素元素酸素元素を3重量%以下、特に0.1重量%乃至3重量%の量含有することが好ましい。更にまた、該非晶質合金粒子中に含有の少量元素の酸素元素若しくはフッ素元素が該合金粒子表面に偏在することが好ましい。

- 5 酸素濃度の測定方法の一例としては、黒鉛ルツボで試料を加熱し、試料中の酸素を一酸化炭素に変換して熱伝導度検出器で検出する方法が挙げられる。フッ素濃度は、試料を酸などに溶解した後、プラズマ発光分析などの分析手法で測定される。

〔二次電池〕

- 10 図2は、本発明のリチウム二次電池の構成を模式的に示す概念図である。図2に示すように、本発明の電極構造体である負極202と正極203が、イオン伝導体（電解質）204を介して対向し電池ハウジング（ケース）207内に收容され、負極202と正極203は、夫々負極端子205、正極端子206に接続している。
- 15 本発明では、例えば図1（a）又は図1（b）に示すような電極構造体を負極202に用いることによって、負極202は充電時にリチウムと合金化しても膨張が少ない非晶質合金粒子からなっているために、充放電を繰り返しても、電池ハウジング207内での膨張収縮が少なく、膨張収縮による電極材料層（充電時にリチウムを保持する層）の疲労破壊が小さく、
- 20 充放電サイクル寿命の長い二次電池を作ることが可能になる。さらに、非晶質相を有し、結晶子サイズが小さい非晶質合金粒子は、放電時のリチウムの放出もスムーズに行われることによって、良好な放電特性が得られる。

（負極202）

- 前述した本発明のリチウム二次電池の負極202としては、前述した本  
25 発明の電極構造体102を其の俤使用できる。

（正極203）

前述した本発明の電極構造体を負極に用いたりリチウム二次電池の対極となる正極203は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活性物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活性物質

から形成された層と集電体から成る。該正極活性物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極活物質と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

- リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活性物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物が用いられる。本発明のリチウム二次電池の正極活性物質としては、より好ましくは、リチウム元素を含有するリチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物を使用する。こうした遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、及び遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d殻あるいはf殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Auが好適に用いられる。
- 上記正極活性物質（正極材料）もインターカレートするリチウムイオンの量（即ち、蓄電容量）を多くするために、非晶質相を有した材料を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活性物質は、前記負極を構成する非晶質相を有する非晶質合金粒子と同様に、X線回折結果とScherrerの式から計算される結晶子サイズは500 Å（オングストローム）以下の範囲であることが好ましく、200 Å以下の範囲であることがより好ましい。負極材料の非晶質合金粒子と同様（回折角 $2\theta$ に対するX線回折強度の）X線回折チャートの $2\theta$ に対する主ピークの半価幅が $0.2^\circ$ 以上であることが好ましく、 $0.5^\circ$ 以上であることがより好ましい。

- 上記正極活せい物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、焼結させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活性物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の電極材料層（負極活性物質層）を形成する場合と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材及び結着剤としては、前述した本発明の電極構造体（102）に用いられるものが同様に使用できる。上記集電

体の構成材料としては、アルミニウム、チタン、白金、ニッケル、ステンレススチールなどが挙げられる。集電体の形状としては電極構造体（102）に用いる集電体の形状と同様なものを使用できる。

（イオン伝導体204）

- 5 本発明のリチウム二次電池におけるイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質等のリチウムイオンの伝導体が使用できる。

- 10 本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

支持電解質としては、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 等の酸、リチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）とルイス酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、

- 15  $\text{BPh}_4^-$ （Ph：フェニル基））からなる塩、及びこれらの混合塩が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

- 20 上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1，2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキザゾリジノン、2-メチルテトラ
- 25 ヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

これらの溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラシーブ、五酸化

リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

5 電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体等が挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸液するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。さらに、上記  
10 ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

前記セパレータは、二次電池内で負極 202 と正極 203 の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。電解液を  
15 保持したセパレータは、イオン伝導体として機能する。

該セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、当該セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂等の不織布或いはミクロポア構造の材料が好適に用い  
20 れる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全  
25 性を高めることができる。

#### (電池の形状と構造)

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の

電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという利点を有する。また、直方体やシート形の電池は複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる利点を有する。

- 5      以下では、図 3 及び図 4 を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図 3 は単層式扁平形（コイン形）電池の構造を示す略断面図であり、図 4 はスパイラル式円筒型電池の構造を示す略断面図である。これらのリチウム電池は、基本的には図 2 と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導体（電解質・セパレータ）、電池ハウジング、出力端子を有する。
- 10      。

- 図 3 および図 4 において、301 と 403 は負極、303 と 406 は正極、304 と 408 は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305 と 409 は正極端子（正極缶又は正極キャップ）、302 と 407 はイオン伝導体、306 と 410 はガスケット、401 は負極集電体、404 は正極集電体、411 は絶縁板、412 は負極リード、413 は正極リード、414 は安全弁をそれぞれ示す。
- 15      。

- 図 3 に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極 303 と負極材料層を備えた負極 301 が少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体 302 を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶 305 内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ 304 により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット 306 が配置されている。
- 20      。

- 図 4 に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体 404 上に形成された正極（材料）層 405 を有する正極 406 と、負極集電体 401 上に形成された負極（材料）層 402 を有した負極 403 が、少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体 407 を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極缶 408 内に収容されている。また、当該負極缶 408 の開口部側には正極端子としての正極キャップ 409 が設け
- 25      。



られており、負極缶内の他の部分においてガスケット410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については、正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。又負極403については、負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

先に述べたように、負極301の活性物質層、負極403の活性物質層402に、上述した本発明の非晶質合金粒子材料からなる層を用いる。

以下では、図3や図4に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

10 (1) 負極(301, 403)と成形した正極(303, 406)の間に、セパレータ(302, 407)を挟んで、正極缶(305)または負極缶(408)に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、負極キャップ(304)又は正極キャップ(409)とガスケット(306, 410)を組み立てる。

15 (3) 上記(2)で得られたものを、かしめることによって、二次電池は完成する。

尚、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

上記二次電池を構成する部材について説明する。

20 (絶縁パッキング)

ガスケット(306, 410)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3又は図4の場合の絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

(外缶)

電池の外缶は、電池の正極缶または負極缶(305, 408)、及び負極キャップ又は正極キャップ(304, 409)から構成される。外缶の

材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

図3では正極缶(305)が、図4では負極缶(408)が、電池ハウジング(ケース)を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。但し、正極缶又は負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

10 (安全弁)

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明する。しかし、本発明は  
15 これらの実施例に限定されるものではない。

### 実施例 1

1. 負極構成材料としての合金粉末(粒子)の調製:

平均粒径10ミクロンの金属スズ粉末と平均粒径3ミクロンのコバルト  
20 粉末を元素比20:80で混合し、中央化工機株式会社製の振動ミルModel MB-1装置のクロム硬(85%Fe-12%Cr-2.1%C-0.3%Si-0.3%Mn)製の3リットル容器に、得られた混合物100gと直径19mmのクロム硬球を計12kg入れて、容器内をアルゴンガスで置換した後、振動を10時間与えてSn-Co合金粉末を得た。

25 得られた粉末の組成分析をX線マイクロアナリシス(XMA)、誘導型プラズマ発光(ICP)分析で測定した。ICP分析では、主元素をFeとする0.4原子%未満の不純物が計測されたのみで、得られた合金粉末はほぼ原料のみの組成になっていると考えられる。

また、該合金粉末の粒度分布は、株式会社堀場製作所製の光学式粒度分

布測定装置 (HORIBA LASER SCATTERING PARTICLE SIZE DISTRIBUTION ANALYZER LA-920) で水に超音波照射にて分散させて、分析した。平均粒子径は1.9ミクロンであった。

- 5 得られた合金粉末を、株式会社リガク製のX線回折装置RINT2000にて、線元にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行った。振動ミル処理によって、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ に発現していることが判かる。X線回折チャートの主ピーク ( $2\theta = 30.2^\circ$  と  $43.6^\circ$ ) の半価幅は、それぞれ1.3 $^\circ$  と1.8 $^\circ$  となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。また、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズはそれぞれ65Åと49Åであった。得られたこれらの結果は、表1にしめす。

## 2. 電極構造体の作製：

- 15 上記で得られた金属粉91重量%に、導電補助材としての黒鉛粉末4重量%、結着剤としての2重量%のカルボキシメチルセルロース及び3重量%のポリビニルアルコール、及び溶媒としてのイオン交換水を加えて攪拌混合してペースト状物質を調製し、該ペースト状物質を、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥した後、ロールプレス機で加圧成形して電極材料層を形成し、片側の電極材料層が40ミクロン厚で約2.6g/ccの密度の電極構造体を作製した。

## 3. 二次電池の作製：

- 25 本例では、図4に示した断面構造のAAサイズ (13.9mm (直径)  $\times$  50mm (厚み) のリチウム二次電池を作製した。以下では、図4を参照して、電池の各構成物の作製手順と電池の組み立てについて、負極の作製から始めて説明する。

### (1) 負極403の作製：

上記2で作製した電極構造体を、所定の大きさに切断し、ニッケル箔タブのリードをスポット溶接で上記電極に接続させ、負極403を得た。

(2) 正極 4 0 6 の作製 :

(i) 炭酸リチウムと炭酸コバルトを、1 : 2 のモル比で混合した後、800℃空気気流で熱処理して、リチウム-コバルト酸化物を調製した。

- (ii) 上記 (i) において調製したリチウム-コバルト酸化物の粉末に、  
5 アセチレンブラックの炭素粉 3 wt (重量)% とポリフッ化ビリニデン粉 5 wt% を混合した後、N-メチルピロリドンを添加し、攪拌してペーストを調製した。

- (iii) 上記 (ii) で得られたペーストを、厚み 20 ミクロンのアルミニウム箔の集電体 4 0 4 に塗布し、乾燥して正極活性物質層 4 0 5 を集電体 4 0 4  
10 上に形成した。次いで、ロールプレス機で正極活物質層 4 0 5 の厚みを 90 ミクロンに調整した。更に、得られたものを所定の大きさに切断後、アルミニウム箔タブのリードを超音波溶接機で集電体 4 0 4 に接続し、得られたものを 150℃で減圧乾燥した。かくして、正極 4 0 6 を作製した。

(3) 電解液の作製 :

- 15 (i) 十分に水分を除去したエチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを、等量混合した溶媒を調製した。

(ii) 上記 (i) で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩 ( $\text{LiBF}_4$ ) を 1 M (mol / l) 溶解し、電解液を作製した。

(4) セパレータ :

- 20 該セパレータとして、厚み 25 ミクロンのポリエチレンの微孔セパレータを用意した。後の工程で電解液を注入することによって、該セパレータの細孔に電解液が保持され、イオン伝導体 4 0 7 として機能する。

(5) 電池の組み立て :

- 組み立ては、露点 -50℃以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行  
25 った。(i) 負極 4 0 3 と正極 4 0 6 の間にセパレータを挟み、セパレータ / 正極 / セパレータ / 負極 / セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、チタンクラッドのステンレススチール材の負極缶 4 0 8 に挿入した。

(ii) 次いで、負極リード 4 1 2 を負極缶 4 0 8 の底部にスポット溶接で接

続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット 4 1 0 付の正極キャップ 4 0 9 に正極リード 4 1 3 を超音波溶接機で溶接した。

- (iii) 前記(ii)で得られたものに、電解液を注入した後、正極キャップ 4 0 9 をかぶせ、かしめ機で正極キャップ 4 0 9 と負極缶 4 0 8 をかしめて密閉しリチウム二次電池を完成した。

尚、この電池は正極の容量を負極の容量に比べて大きくした負極容量規制の電池とした。

#### 電池の性能評価

- 10 本実施例でえられたリチウム二次電池について、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を、以下に述べるようにして行った。

##### (1) 容量試験：

- 15 該リチウム二次電池の正極活性物質から計算される電気容量を基準として得た 0. 1 C (容量/時間の 0. 1 倍の電流) 値の定電流にて充電を行い、電池電圧が 4. 2 V に達した時点で 4. 2 V の定電圧充電に切り換えて計 1 0 時間充電し、1 0 分間の休止の後、0. 1 C (容量/時間の 0. 1 倍の電流) 値の定電流で電池電圧が 2. 8 V に到達するまで放電を行い、1 0 分間の休止をするサイクルを 1 サイクルとして、充放電試験を 3 サイクルまで行った。電池容量は、3 サイクル目の放電電気量から求めた値にて評価した。

##### (2) 充放電クーロン効率：

- 25 充放電クーロン効率は、次のようにして求めた。即ち、上記容量試験を施した時の充電電気量に対する放電電気量の割合を計算し、充放電クーロン効率として評価した。

##### (3) サイクル寿命：

サイクル寿命は、上記容量試験で得られた 3 サイクル目の放電電気容量を基準として、0. 5 C (容量/時間の 0. 5 倍の電流) の値の定電流で充電と放電を行い、1 0 分間休止するサイクルを 1 サイクルとして充放電

試験を行い、電池容量の60%を下回ったサイクル回数により評価した。

尚、充電時のカットオフ電圧は4.5Vとし、放電時のカットオフ電圧は2.5Vとし

- 5 得られた結果は、表1に示す。

実施例2乃至6及び参考例1乃至2

表1および表2に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例1と同様の方法で振動ミルで振動を与えてSn-Co合金粉末を得た。

- 10 得られたSn-Co合金粉末から、実施例1と同様の方法で、負極を作製し、更にリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池のそれぞれについて、実施例1におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

- 15 図5は実施例3における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図であり、図6は実施例4における振動ミル処理後のX線回折チャートを示す図である。

図7は、実施例4にて調製した非晶質Sn-Co合金粉末の粒度分布の測定結果を示したものであり、平均粒径（メジアン径）は約2ミクロンであることがわかる。

- 20 実施例1と同様に測定したそれらの結果をまとめて表1および表2に示す。

尚、表1および表2は、合金に含有されるSnの含有量を示す。

- 25 表1および表2は、実施例1乃至実施例6と参考例1及び2で調製した非晶質スズ-コバルト合金粉末の組成及びX線回折データ、合金粉末から作製した電極についての前記容量試験を介して求めた容量、合金粉末から作製した負極とコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）から作製した正極からなるリチウム二次電池の充放電クーロン効率及びサイクル寿命をまとめて示したものである。

表1に示す結果から、非晶質スズ合金粉末を負極活物質（負極材料）に

用いたリチウム二次電池では、スズの含有量が増すに従って、充放電のクーロン効率と充放電容量が増すことがわかった。しかし、スズ含有量が多すぎると非晶質化に必要な粉碎処理時間も増し、且つ非晶質化が容易でなくなり、充放電のサイクル寿命は低下することがわかった。

- 5 充放電のクーロン効率と充放電容量及び充放電サイクル寿命を考慮すると、スズの含有量は、好ましくは20原子%～80原子%、より好ましくは30原子%～70原子%であることがわかる。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

表 1

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	参考例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
組成 x	18	20	30	42.8
y	82	80	70	57.2
調製条件 処理時間 (h)	振動ミル 10 h	振動ミル 10 h	振動ミル 15 h	振動ミル 15 h
$2\theta$ の $2\theta$ (deg.)	30.4	30.2	30.1	30.1
$2\theta$ 1 半価幅 (deg.)	ブロード	1.3	1.5	1.8
$2\theta$ 1 結晶子 サイズ Å	~ 0	65	57	47
$2\theta$ 2 の $2\theta$ (deg.)	43.6	43.6	43.6	43.6
$2\theta$ 2 半価幅 (deg.)	1.8	1.8	2.0	2.4
$2\theta$ 2 結晶子 サイズ Å	49	49	45	38
充放電効率 1 回目	32	53	67	67
充放電効率 3 回目	91	93	97	97
放電容量 mAh/g	130	190	220	240
規格化サイクル寿命	1.0	2.5	2.8	2.9



表 2

Sn <sub>x</sub> -Co <sub>y</sub>	実施例 4	実施例 5	実施例 6	参考例 2
組成 x	61	70	80	82
y	39	30	20	18
調製条件 処理時間 (h)	振動ミル 30 h	振動ミル 30 h	振動ミル 45 h	振動ミル 45 h
ピーク 1 の 2θ (deg.)	35.3	35.3	35.3	30.4
ピーク 1 半価幅 (deg.)	1.0	0.9	0.8	0.6
ピーク 1 結晶子 サイズ Å	92	97	108	143
ピーク 2 の 2θ (deg.)	44.8	44.7	43.6	43.6
ピーク 2 半価幅 (deg.)	1.6	1.3	1.0	0.7
ピーク 2 結晶子 サイズ Å	58	69	89	128
充放電効率 1 回目	82	82	84	85
充放電効率 3 回目	98	98	99	98
放電容量 mAh/g	380	400	410	410
規格化サイクル寿命	3.5	3.0	2.4	1.6

(注)

(1) ICP分析の結果、振動ミルでの混入不純物はF eが主で0.4原子%以下であった。

5 (2) サイクル寿命は、参考例 1 の寿命に到ったサイクル回数を1.0として規格化した。

(3) 調製に使用した振動ミルは、中央化工機(株)製のModel MB-1を使用した。

#### 実施例 7 及び 8、及び参考例 3 及び 4

10 本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子は、非化学量論比組成であることを示す。

表 3 及び 4 に示すように、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変え

て、実施例 1 と同様の方法で振動ミルで振動を与えて  $\text{Sn}-\text{Co}$  合金粉末を得た。

得られた  $\text{Sn}-\text{Co}$  合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、ついでリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池の  
5 それぞれについて、実施例 1 におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。得られた評価結果は、表 3 及び 4 に、前述の実施例 3 及び実施例 4 において得られた評価結果と共に示す。

図 8 乃至 11 は、それぞれ所定の合金粉末についての X 線回折チャート  
10 を示す。即ち、図 8 は、実施例 7 における振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す。図 9 は、実施例 8 における振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す。図 10 は、参考例 3 における振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す。図 11 は、参考例 4 における振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す。

15 得られた組成及び X 線回折データは、表 3 および表 4 に、前述の実施例 3 及び実施例 4 において得られた結果と共に示す。

なお、参考例 3 では、金属粉末の調製にガスアトマイズを用いた。ガスアトマイズの処理条件は、以下の通りであった。平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 3 ミクロンのコバルト粉末を元素比 20 : 80 で  
20 混合し、得られた混合物をガスアトマイズ装置のルツボに導入し真空引きしてアルゴンガスに雰囲気置換した後、熔融して溶湯を形成し、アルゴンガスを噴霧ガスとして使用して、アトマイズ法にて合金粉末を得た。平均粒径は、測定の結果 7 ミクロンであった。

ところで、 $\text{Sn}-\text{Co}$  合金については、 $\text{Sn}_2\text{Co}_3$ 、 $\text{SnCo}$ 、及び  $\text{Sn}_2\text{Co}$  が金属間化合物であることが一般的に広く知られている。これら  
25 の金属間化合物は、スズとコバルトの原子比が簡単な整数比で表されている。

表 3 および表 4 は、上記金属間化合物と同一の比率あるいは異なった比率の、実施例 3, 4, 5, 7, 及び 8 及び参考例 3 及び 4 で調製した非晶

質スズ-コバルト合金粉末の組成及びX線回折データ、合金粉末から作製した電極についての前記容量試験を介して求めた容量、合金粉末から作製した負極とコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) から作製した正極からなるリチウム二次電池の充放電クーロン効率及びサイクル寿命をまとめて示したものである。なお、実施例7のスズ-コバルト合金粉末の組成は  $\text{Sn}_2\text{Co}$  の組成比に近い組成になっている。

表3および表4にしめした結果から、金属間化合物の組成比即ち化学量論組成からずれた方が非晶質化が起き易く、サイクル寿命も長いことがわかる。なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

表 3

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	参考例 3	実施例 7	実施例 4
組成 x	2	67	61
y	3	33	39
調製条件 処理時間 (h)	ガスアトマイズ	振動ミル 30 h	振動ミル 30 h
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	30.4	35.3	35.3
ピーク 1 半価幅 (deg.)	0.28	0.53	0.95
ピーク 1 結晶子 サイズ Å	307	166	92
ピーク 2 の $2\theta$ (deg.)	32.7	43.6	44.8
ピーク 2 半価幅 (deg.)	0.3	0.6	1.6
ピーク 2 結晶子 サイズ Å	346	154	58
充放電効率 1 回目	71	80	82
充放電効率 3 回目	98	97	98
放電容量 mAh/g	177	390	380
サイクル寿命	1.0	3.8	4.6

表 4

Sn <sub>x</sub> -Co <sub>y</sub>	実施例 8	参考例 4	実施例 3
組成 x	57.1	1	42.8
y	42.9	1	57.2
調製条件 処理時間 (h)	振動ミル 30 h	振動ミル 15 h	振動ミル 15 h
ヒ°-ク 1 の 2θ (deg.)	28.4	35.4	30.1
ヒ°-ク 1 半価幅 (deg.)	0.66	0.53	1.84
ヒ°-ク 1 結晶子 サイズ Å	130	166	47
ヒ°-ク 2 の 2θ (deg.)	44.7	44.9	43.6
ヒ°-ク 2 半価幅 (deg.)	0.7	0.7	2.4
ヒ°-ク 2 結晶子 サイズ Å	136	137	38
充放電効率 1 回目	75	70	67
充放電効率 3 回目	97	97	97
放電容量 mAh/g	280	240	240
サイクル寿命	4.6	2.7	3.7

(注) サイクル寿命は、参考例 3 の寿命に到ったサイクル回数を 1. 0 として規格化した。

#### 実施例 9

- 5 本発明のリチウム二次電池用の負極用電極材の合金粒子の非晶質化と該電極材を使用した負極を有するリチウム二次電池の電池性能を示す。

表 5 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末を元素比を変えて、実施例 1 と同様の方法で振動ミルで振動を与えて Sn - Co 合金粉末を得た。

- 10 得られた Sn - Co 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。得られた評価

結果は、表 5 に、前述の実施例 4 で得られた評価結果と共に示す。

図 1 2 は、実施例 9 及び実施例 4 における非晶質  $\text{Sn}-\text{Co}$  合金粉末についての振動ミル処理後の X 線回折チャートを示す図である。

表 5 は、本実施例（実施例 9）と実施例 4 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、該合金粉末を二次電池に使用した場合の電池性能をまとめたものである。

表 5 に示す結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角  $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$  のピーク 2 の半価幅から計算される結晶子サイズの方が  $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$  のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

表 5

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	実施例 9	実施例 4
仕込み比率 原子比	$\text{Sn} : \text{Co}$ $=61 : 39$	$\text{Sn} : \text{Co}$ $=61 : 39$
組成	$\text{Sn}_{61}\text{Co}_{39}$	$\text{Sn}_{61}\text{Co}_{39}$
調製条件 処理時間 (h)	振動ミル 10h	振動ミル 30h
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	35.3	35.3
ピーク 1 半価幅 (deg.)	0.9	1.0
ピーク 1 結晶子サイズ Å	101	92
ピーク 2 の $2\theta$ (deg.)	43.6	44.8
ピーク 2 半価幅 (deg.)	1.0	1.6
ピーク 2 結晶子サイズ Å	87	58
規格化サイクル寿命	1.0	1.7
参照図	図 12	図 12

15 (注)

(1) ICP 分析の結果、不純物は Fe が主で 0.4 原子% 以下であった。

(2) サイクル寿命は、実施例 9 の寿命に至っサイクル多回数を 1.0 として規格化した。

### 実施例 10 及び 11

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と該電極材を使用したリチウム二次電池の電池性能を示す。

表 6 に示す様に、平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末と平均粒径 1 ～ 3 ミクロンのコバルト粉末を元素比 60 : 40 で混合し、ドイツ国のフリツチュ社製 P-5 遊星型ボールミル装置のステンレススチール (85.3% Fe - 18% Cr - 9% Ni - 2% Mn - 1% Si - 0.15% S - 0.07% C) 製の 45 cc 容器に、得られた混合物 5 g と直径 15 mm のステンレス製ボールを 12 個入れて、容器内をアルゴンガスで置換の後容器の蓋をして、加速度 17 G で 4 時間 (実施例 10) および 10 時間 (実施例 11) 処理を施して Sn-Cu 合金粉末を得た。

得られた粉末の組成分析を X 線マイクロアナリシス (XMA) で測定した。XMA の分析結果からは、遊星ボールミルの容器及びボールの成分が処理条件によって混入することが判明した。

得られた金属粉末を、線元に Cu の K $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理後の実施例 10 と実施例 11 の金属粉末の X 線回折チャートは図 13 に示した。遊星ボールミル処理時間を増すことによって、半価幅がさらに広がっていることが判かる。

また、得られた Sn-Cu 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池のそれぞれについて、実施例 1 におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。えられた評価結果は、表 6 に示す。

表 6 は、実施例 10 と実施例 11 において、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、該合金粉末からなる電極材として使用した前記二次電池の電池性能をまとめたものである。

表 6 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角  $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$  のピーク 2 の半価幅から計算さ

れる結晶子サイズの方が  $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$  のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

5 表 6

Sn <sub>x</sub> -Co <sub>y</sub>	実施例 10	実施例 11
仕込み比率 原子比	Sn : Co = 60 : 40	Sn : Co = 60 : 40
XMA 組成	Sn <sub>51.9</sub> Co <sub>36.7</sub> Fe <sub>8.3</sub> Cr <sub>2.1</sub>	Sn <sub>45.9</sub> Co <sub>35.5</sub> Fe <sub>14.6</sub> Cr <sub>3.8</sub>
調製条件	遊星ボールミル	遊星ボールミル
処理時間 (h)	17 G 4 h	17 G 10 h
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	35.5	33.8
ピーク 1 半価幅 (deg.)	0.8	0.9
ピーク 1 結晶子サイズ Å	110	98
ピーク 2 の $2\theta$ (deg.)	44.7	44.5
ピーク 2 半価幅 (deg.)	0.9	1.3
ピーク 2 結晶子サイズ Å	104	68
規格化サイクル寿命	1.0	1.2
参照図	図 13	図 13

(注)

(1) サイクル寿命は、実施例 10 の寿命に到ったサイクル回数を 1.0 として規格化した。

(2) 調製に使用した遊星ボールミルはドイツ国のフリッチュ製遊星型ボールミル P-7 を使用した。

#### 実施例 12 乃至 15

本発明のリチウム二次電池用負極電極材の合金粒子の非晶質化と該電極を使用したリチウム二次電池の電池性能を示す。

表 7 及び 8 に示す様に、金属スズ粉末、コバルト粉末、炭素粉末を原料  
15 に用いて、遊星型ボールミルまたは回転粉碎機を用いて Sn-Co 合金粉末を得た。

得られた Sn-Co 合金粉末から、実施例 1 と同様の方法で、負極を作製し、さらにリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池の



それぞれについて、実施例 1 におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。得られた評価結果は、表 7 及び 8 に示す。

図 1 4 は、実施例 1 2 におけるの遊星ボールミル処理後の X 線回折チャート、実施例 1 3 におけるの回転粉碎処理後の X 線回折チャート、実施例 1 4 における回転粉碎処理後の X 線回折チャート、及び実施例 1 5 における回転粉碎および遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートをまとめて示したものである。それらの結果を表 7 及び表 8 に示す。

表 7 および表 8 は、実施例 1 2 乃至 1 5 における、各種調製条件で調製した非晶質スズ合金粉末の非晶質化の程度と、及びそれら合金粉末を使用した負極を有する前記二次電池の電池性能をまとめたものである。

図 1 5 は本発明の実施例 1 2 乃至 1 5 のリチウム二次電池の 1 C 充放電サイクル寿命を示す図である。

表 7 および表 8 の結果から、ほぼ同一のスズ含有量であれば、非晶質スズ合金粉末の非晶質化が進むと電池の充放電サイクル寿命が伸びることがわかる。サイクル寿命と回折角  $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$  のピーク 2 の半価幅から計算される結晶子サイズの方が  $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$  のピーク 1 のそれより相関が強いようである。

なお、ここでは示していないが、コバルト元素以外の遷移金属元素との合金も同様の結果であった。

表 7

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	実施例 12	実施例 13
仕込み比率 原子比	$\text{Sn} : \text{Co} : \text{C} =$ 40.5 : 53.9 : 5.6	$\text{Sn} : \text{Co} : \text{C} =$ 40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル 17.5G × 2 h	リング状媒体回転粉砕機 1500rpm × 1 h
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	30.4	35.6
半価幅 (deg.)	0.8	0.7
結晶子サイズ Å	111	118
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	43.3	44.4
半価幅 (deg.)	1.7	1.8
結晶子サイズ Å	54	51
規格化サイクル寿命	1.0	2.0
参照図	図 14,15	図 14,15

表 8

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	実施例 14	実施例 15
仕込み比率 原子比	$\text{Sn} : \text{Co} : \text{C} =$ 40.5 : 53.9 : 5.6	$\text{Sn} : \text{Co} : \text{C} =$ 40.5 : 53.9 : 5.6
組成	未測定	未測定
調製条件 処理時間 (h)	リング状媒体回転粉砕機 1800rpm × 1 h	リング状媒体回転粉砕機 1500rpm × 1 h 遊星ボールミル 17.5G × 2 h
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	30.8	ブロードで 計測不能
半価幅 (deg.)	1.05	—
結晶子サイズ Å	82	～ 0
ピーク 1 の $2\theta$ (deg.)	43.9	ブロードで 計測不能
半価幅 (deg.)	1.8	—
結晶子サイズ Å	46	～ 0
規格化サイクル寿命	2.7	9.5
参照図	図 14,15	図 14,15

(注)

- 5 (1) サイクル寿命は、実施例 12 の寿命に到ったサイクル回数を 1.0

として規格化した。

(2) 調製に使用した遊星ボールミルはドイツ国のフリッチュ製遊星型ボールミルP-7を使用した。リング状媒体回転粉碎機には(株)奈良機械製作所MICROSを使用した。

5

#### 参考例 5

結着剤として実施例10の2重量%のカルボキシメチルセルロース(CMC)、3重量%のポリビニルアルコール(PVA)を、5重量%のポリフッ化ビリニデン(PVDF)に替えて、溶媒は水に替えて、N-メチル-2-ピロリドンを使用する以外は実施例10と同様に負極を形成した。  
10 ついで、リチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。得られた評価結果は、表9に、前述の実施例10における評価結果と共に示す。

15 表9は、実施例10で作製した電極の水溶性高分子の結着剤をポリフッ化ビリニデン(PVDF)に替えて、作製した参考例5の電池の充放電特性を比較したものである。

表9の結果からは、フッ素樹脂系の結着剤より、水溶性高分子系の結着剤を用いて、非晶質スズ合金粉末から負極を形成した方が、電池の充放電  
20 サイクル寿命が伸びることがわかる。この理由としては、従来の黒鉛等のカーボン材料を用いた負極に比べて、スズ合金粉末が充電時にリチウムと合金化して膨張すること、カーボン材料に比べて合金粉末が電解液を吸収できないことなどから、水溶性高分子系の結着剤を用いた方が、金属粉との接着力が高く、多孔質で保液率の高い活物質層(電極材料層)を形成す  
25 ることができるのではないかと推察される。

表 9

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	実施例 10	参考例 5
仕込み比率 原子比	$\text{Sn} : \text{Co} = 60 : 40$	$\text{Sn} : \text{Co} = 60 : 40$
XMA 組成	$\text{Sn}_{51.9}\text{Co}_{36.7}\text{Fe}_{8.3}\text{Cr}_{2.1}$	$\text{Sn}_{51.9}\text{Co}_{36.7}\text{Fe}_{8.3}\text{Cr}_{2.1}$
調製条件 処理時間 (h)	遊星ボールミル $17\text{ G} \times 4\text{ h}$	遊星ボールミル $17\text{ G} \times 4\text{ h}$
電極材料層形成の結着剤	CMC : 2wt% PVA : 3Wt%	PVDF : 5wt%
充放電効率 1 回目	76	15
充放電効率 3 回目	98	23
規格化サイクル寿命	1.0	0.05

(注) サイクル寿命は、実施例 10 の寿命に到ったサイクル回数を 1.0 として規格化した。

#### 実施例 16

##### 5 [非晶質相を有する他の合金粉末材料の評価]

本発明の電極構造体に用いる他の合金材料として、次の表 10 および表 11 の材料を実施例 1 乃至 15 と同様の操作で調製し、X 線回折分析を行ない、ピークの半価幅、結晶子サイズ求めた。更に、それらの合金材料を使用して負極を形成し、ついで、リチウム二次電池を作製した。得られた

10 リチウム二次電池について、実施例 1 におけると同様の評価手法で、充放電を行って求めた容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。えられた評価結果を表 10 および表 11 に示す。

また、図 16 乃至図 36 に各試料の合金材料を遊星ボールミル処理した後の X 線回折チャートを示す。

15 図 16 は実施例 16 の No. 1 の材料、図 17 は実施例 16 の No. 2 の材料、図 18 は実施例 16 の No. 3 の材料、図 19 は実施例 16 の No. 4 の材料、図 20 は実施例 16 の No. 5 の材料の各々の遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す。

図 21 は実施例 16 の No. 7 の材料、図 22 は実施例 16 の No. 8 の材料、図 23 は実施例 16 の No. 9 の材料、図 24 は実施例 16 の No. 11 の材料の各々の遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを示す。

20

図 2 5 は実施例 1 6 の N o . 1 6 の材料、図 2 6 は実施例 1 6 の N o . 1 7 の材料、図 2 7 は実施例 1 6 の N o . 1 8 の材料の各々の遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートを示す。

図 2 8 は実施例 1 6 の N o . 2 0 の材料、図 2 9 は実施例 1 6 の N o . 2 1 の材料、図 3 0 は実施例 1 6 の N o . 2 2 の材料、図 3 1 は実施例 1 6 の N o . 2 4 の材料、図 3 2 は実施例 1 6 の N o . 2 5 の材料、図 3 3 は実施例 1 6 の N o . 2 6 の材料、図 3 4 は実施例 1 6 の N o . 2 7 の材料、図 3 5 は実施例 1 6 の N o . 2 8 の材料、図 3 6 は実施例 1 6 の N o . 2 9 の材料の各々の遊星ボールミル処理後の X 線回折チャートを示す。

表 1 0

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク 回折角 2θ deg.	半価幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
1	Sn <sub>35</sub> Ni <sub>65</sub>	30.3	1.1	125	97	5.2
2	Sn <sub>35</sub> Cu <sub>65</sub>	30.0	0.5	123	95	6.2
3	Sn <sub>43.8</sub> Bi <sub>16.2</sub> Co <sub>40</sub>	27.1	0.2	431	84	1.0
4	Sn <sub>4</sub> Co <sub>5</sub> Li <sub>3</sub> N	35.0	1.0	92	86	5.0
5	Sn <sub>35.6</sub> Co <sub>47.5</sub> C <sub>4.9</sub> Mg <sub>12.0</sub>	43.3	2.31	50	100	26.2
6	Sn <sub>59.7</sub> Co <sub>30</sub> Fe <sub>10.3</sub>	35.4	0.7	144	98	12.5
7	Sn <sub>60</sub> Co <sub>30.2</sub> Ni <sub>9.9</sub>	43.3	1.1	68	98	13.2
8	Sn <sub>60.4</sub> Co <sub>30.4</sub> Cu <sub>9.2</sub>	43.2	1.4	65	98	28.7
9	Sn <sub>59.9</sub> Co <sub>30.1</sub> Ti <sub>10</sub>	43.4	2.3	40	99	15.5
10	Sn <sub>62.1</sub> Co <sub>31.3</sub> Zr <sub>6.6</sub>	44.7	1.1	85	98	10.5
11	Sn <sub>62.1</sub> Co <sub>30.2</sub> Nb <sub>9.8</sub>	35.3	0.5	174	98	12.5
12	Sn <sub>60.4</sub> Co <sub>30.4</sub> Mo <sub>9.2</sub>	35.32	0.6	177	99	8.5
13	Sn <sub>59.9</sub> Co <sub>30.2</sub> Ag <sub>9.9</sub>	35.3	0.59	173	99	15.0
14	Sn <sub>52.6</sub> Co <sub>26.5</sub> Mg <sub>20.9</sub>	35.4	0.6	169	100	20.0

表 1 1

No.	原料仕込 (原子比率)	ピーク回 折角 2θ deg.	半価幅 deg.	結晶子 サイズ Å	充放電 効率 %	規格化 サイクル 寿命
15	Sn <sub>46.8</sub> Co <sub>23.6</sub> Si <sub>29.7</sub>	35.3	0.4	248	99	7.5
16	Sn <sub>55.9</sub> Co <sub>28.1</sub> Ni <sub>12.0</sub> P <sub>4.0</sub>	35.3	0.7	144	98	15.0
17	Sn <sub>55.2</sub> Co <sub>27.8</sub> Fe <sub>11.7</sub> P <sub>5.3</sub>	35.7	0.7	140	98	13.5
18	Sn <sub>1.1</sub> Fe <sub>3.0</sub> C <sub>1.0</sub>	44.8	1.3	89	100	7.8
19	Sn <sub>33.6</sub> Co <sub>44.9</sub> C <sub>4.7</sub> Li <sub>16.8</sub> A I <sub>16.8</sub>	43.7	1.8	64	99	11.5
20	Sn <sub>43</sub> Co <sub>42</sub> La <sub>15</sub> C <sub>5</sub>	44.0	2.5	36	100	27.5
21	Sn <sub>57.1</sub> Co <sub>38.1</sub> Zn <sub>4.8</sub>	44.9	1.1	106	98	15.0
22	Sn <sub>6.0</sub> Fe <sub>3.0</sub> Co <sub>1.0</sub>	44.5	1.1	61	98	11.0
23	Sn <sub>5.0</sub> Cu <sub>3.0</sub> Zr <sub>2.0</sub>	37.6	10	9	98	10.0
24	Sn <sub>60</sub> Cu <sub>11</sub> Zr <sub>26</sub> Al <sub>3</sub>	38.9	8.0	11	99	18.7
25	Sn <sub>57.4</sub> Cu <sub>10.5</sub> Zr <sub>24.9</sub> Al <sub>2.9</sub> C <sub>4.4</sub>	42.5	3.4	26	99	20.0
26	Sn <sub>60</sub> Cu <sub>24</sub> Nb <sub>16</sub>	42.2	1.5	61	98	15.7
27	Sn <sub>60</sub> Ni <sub>16.6</sub> Fe <sub>16.6</sub> B <sub>6.8</sub>	43.7	1.1	81	98	15.0
28	Sn <sub>60</sub> Ni <sub>25</sub> Nb <sub>15</sub>	43.6	1.7	52	98	14.1
29	Sn <sub>60</sub> Co <sub>2</sub> CuAl <sub>3</sub>	43.5	1.6	56	99	27.3

表 1 0 および表 1 1 は、表 1 から表 9 までに調製した以外の各種非  
 晶質スズ合金粉末の特性をまとめたものである。これらの表には、X線回  
 5 折ピークに対する半価幅と計算される結晶子サイズと、3 サイクル目の充  
 放電クーロン効率、及び No. 3 の合金粉末から調製した電極を負極に実  
 施例同様に作製した電池のサイクル寿命に到ったのサイクル回数を 1. 0  
 として規格化した値を示した。

合金調製の装置としては、主に遊星ボールミルを用いた。原料としては、  
 10 No. 3 に Sn<sub>73</sub>Bi<sub>27</sub> 合金を、No. 4 に Li<sub>3</sub>N 合金を、No. 1 9  
 に Li<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> 合金を用いたのを除き、純金属粉末を原料として使用し  
 た。

なお、前記表には調製された合金粉末の組成の分析値を示していないが、  
 調製に使用した遊星ボールミルの容器とボールにステンレス製を使用した  
 15 ために、主に Fe、ついで Ni、Cr が合金粉末に混入している。さらに、

原料に酸素と結合しやすいZr、Tiを使用した場合には上記ステンレス材料の成分の混入量が増している。No. 24の場合、XMA分析結果からは、サンプリング箇所にもよるが、組成は、Sn36.0Cu7.1Zr18.0Al9.8Fe19.8Cr5.9Ni2.9Mn0.5であった。

- 5 表10および表11に示した結果からは、スズ以外の元素の種類と比率を選択することによって、結晶子サイズを小さくし非晶質化を進めることができ、電池のサイクル寿命を伸ばすことができることがわかる。

#### 実施例17

- 10 本実施例は、実施例16等の本発明により調製した非晶質スズ合金粉末から作製した電極と対極に金属リチウム極使用し、電解液に前記実施例1に使用した電解液1MのLiBF<sub>4</sub>/EC-DMCを使用し、セパレータには厚み25ミクロンの微孔性ポリプロピレンフィルムと厚み70ミクロンのポリプロピレン不織布を用い、セルを形成し、充放電を行い、電極材料層の重量当たりの最大の電極容量を計測した。

- 15 得られた結果を下記の表12に示す。

表 1 2

	合金粉末の元素組成比	電極層重量当りの最大容量 mAh/g
表 10No.6 (実施例 16)	$\text{Sn}_{59.7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{10.3}$	490
実施例 9	$\text{Sn}_{60}\text{Co}_{40}$	520
表 10No.7	$\text{Sn}_{60}\text{Co}_{30.2}\text{Ni}_{9.9}$	280
表 10No.8	$\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Cu}_{9.2}$	420
表 10No.9	$\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.1}\text{Ti}_{10}$	470
表 10No.10	$\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{31.3}\text{Zr}_{6.6}$	410
表 10No.11	$\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{30.2}\text{Nb}_{9.8}$	470
表 10No.12	$\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Mo}_{9.2}$	470
表 10No.13	$\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{Ag}_{9.9}$	440
—	$\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{C}_{9.9}$	550
表 11 No.15 (実施例 16)	$\text{Sn}_{46.8}\text{Co}_{23.6}\text{Si}_{29.7}$	700

現在市販されているリチウムイオン電池の負極材料で黒鉛の理論容量が  
 372mAh/g程度であり黒鉛から成る電極材料層の重量当りの容量は  
 5 300mAh/g程度であるので、本発明の上記表10のNo. 7を除く  
 材料が如何に高い容量値を有しているかが判かる。

参考として、図37、図38、図39に、表10のNo. 1、表10の  
 No. 2、実施例2の二次電池のそれぞれの充放電曲線を示した。

また、図40に、参考例6として、下記に述べる条件にて作製した、銅  
 10 箔上に電解メッキにより形成した金属スズ電極を負極に用いた二次電池の  
 充放電曲線を示した。なお、金属スズ電極は下記の様にして作製したもの  
 を用いた。

本発明の電池では、いずれもメッキスズ電極の電池に比較してスムーズ



な充放電カーブを示すことがわかる。

[参考例 6 の電解メッキ金属スズ電極の作製]

- 5 アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み  $18 \mu\text{m}$  の銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、カソードとアノード間を  $6 \text{ cm}$  とし、下記組成の硫酸銅の添加をしない電解液中、液温  $25^\circ\text{C}$  で、攪拌を行いながら、カソードとアノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  とし、 $20 \text{ C}/\text{cm}^2$  通電して、電解メッキにより金属スズから構成される層  $102$  を形成した。なお、この時のカソードとアノード間の電圧は  $1 \text{ V}$  であった。

10 (電解液組成)

硫酸第 1 スズ:  $40 \text{ g}/\text{l}$

硫酸:  $60 \text{ g}/\text{l}$

ゼラチン:  $2 \text{ g}/\text{l}$

溶媒: 水

- 15 上記で得られた金属スズ形成銅箔を水洗した後に、 $60 \text{ g}/\text{l}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を溶解した水溶液中で、 $60^\circ\text{C}$  の液温で、 $60$  秒間、処理した後に、水洗し、 $150^\circ\text{C}$  で減圧乾燥し電極構造体を作製した。

- 得られた金属スズから構成される電極材料層の厚みは  $40$  ミクロンであった。得られたメッキ層の X 線回折ピークは、金属スズのピークであり、  
20 半価幅の狭い、結晶相であると判断できるものであった。

[リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価]

- 得られた上記電極構造体をカソードとして、リチウム金属をアノードとして、電解液に  $1 \text{ M}$  (モル/リットル) の四フッ化ホウ酸リチウム  $\text{LiBF}_4$  のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの  $1:1$  混合溶液を用いて、カソード電流密度  $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で  $1.5$  時間通電して、カソードへリチウム金属析出 (挿入反応) による合金化を行い、 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で  $1.2 \text{ V}$  (v. s.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで溶出 (脱離反応) を行い、電極構造体の材料層の厚みの増加を測定してリチウムの挿入脱離後の膨張の割合を評価した。
- 25

- 表 1 3 は、本発明の実施例で作製した電極と対極に金属リチウム極使用し、電解液に前記実施例に使用した電解液 1 M の  $\text{LiBF}_4/\text{EC}-\text{DMC}$  を使用し、セパレータには厚み 25 ミクロンの微孔性ポリプロピレンフィルムと厚み 70 ミクロンのポリプロピレン不織布を用い、セルを形成し、
- 5 充放電を行い、電極の厚みの増加を計測し、本発明の非晶質スズ合金粉末をスズ金属粉末に替えて作製した参考例 6 の電極の膨張率を 1.0 として規格化して、まとめたものである。

本発明の非晶質合金粉末からなる電極は充放電によっても厚み方向の膨張が少ないことがわかる。

10 表 1 3

実施例/参考例	膨張率の比
表 10 No. 1 / 参考例 6	0.30
実施例 2 / 参考例 6	0.41
表 10 No. 2 / 参考例 6	0.64
表 10 No. 4 / 参考例 6	0.32
表 11 No. 19 / 参考例 6	0.23
表 10 No. 5 / 参考例 6	0.25
参考例 3 / 参考例 6	0.68
実施例 15 / 参考例 6	0.35

- 以上詳述したように、本発明によれば、リチウムの酸化反応とリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと電極が膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びない
- 15 という問題を解決できる電極構造体が提供される。ひいては、サイクル寿命の長い、放電曲線のなだらかな、高容量、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 実質的に非化学量論比組成の非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有するリチウム二次電池の負極用電極材。

[上記式  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  について、A は、遷移金属元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を示し、X は、O, F, N, Mg, Ba, Sr, Ca, La, Ce, Si, Ge, C, P, B, Bi, Sb, Al, In, 及び Zn から成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を示す。但し、X は、含有されていなくてもよい。また、上記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の構成元素 Sn の含量は、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$  原子%である。]

10 2. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.2^\circ$  以上のものである請求項1に記載の負極用電極材。

15 3. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.5^\circ$  以上のものである請求項1に記載の負極用電極材。

4. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $1.0^\circ$  以上のものである請求項1に記載の負極用電極材。

20 5. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.5^\circ$  以上のものである請求項1に記載の負極用電極材。

6. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $1.0^\circ$  以上のものである請求項1に記載の負極用電極材。

25 7. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の粒子は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが  $500 \text{ \AA}$  以下である請求項1に記載の負極用電極材。

8. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の粒子は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが  $200 \text{ \AA}$  以下である請求項1に記載の負極用電極材。

9. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の粒子は、X線回折分析から計算される

結晶子の大きさが 100 Å 以下である請求項 1 に記載の負極用電極材。

10. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、平均粒子径が 0.5 μm 乃至 20 μm の範囲である請求項 1 に記載の負極用電極材。

11. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、平均粒子径が 0.5 μm 乃至 10 μm の範囲である請求項 1 に記載の負極用電極材。

12. 前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, および W からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素である請求項 1 に記載の負極用電極材。

13. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、該合金の含有量が 30 重量% 以上である請求項 1 に記載の負極用電極材。

14. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、水溶性又は非水溶性高分子化合物からなる結着剤を含有する請求項 1 に記載の負極用電極材。

15. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、該合金の含有量が 80 重量% 乃至 100 重量% の範囲である請求項 14 に記載の負極用電極材。

16. 前記結着剤の含有量は、1 重量% 乃至 10 重量% の範囲である請求項 14 に記載の負極用電極材。

17. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、酸素元素を含有する請求項 1 に記載の負極用電極材。

20. 18. 前記酸素元素の含有量は、0.05 重量% 乃至 5 重量% の範囲である請求項 17 に記載の負極用電極材。

19. 前記酸素元素の含有量は、0.1 重量% 乃至 3 重量% の範囲である請求項 17 に記載の負極用電極材。

25. 20. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、フッ素元素を含有する請求項 1 に記載の負極用電極材。

21. 前記フッ素元素の含有量は、5 重量% 又はそれ以下である請求項 20 に記載の負極用電極材。

22. 前記フッ素元素の含有量は、3 重量% 又はそれ以下である請求項 20 に記載の負極用電極材。

23. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子は、炭素元素を含有する請求項1に記載の負極用電極材。

24. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、少なくとも、 $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  及び  $\text{Sr}$  からなる群(a)、希土類金属元素からなる群(b)、及びメタロイド元素からなる群(c)の三群の中から選択される一元素を含有する請求項1に記載の負極用電極材。

25. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、少なくとも、前記群(a)、前記群(b)及び前記群(c)の三群の中から選択される二元素を含有する請求項24に記載の負極用電極材。

10 26. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、少なくとも、前記群(a)、前記群(b)及び前記群(c)の三群の中から選択される三元素を含有する請求項24に記載の負極用電極材。

15 27. 前記希土類金属元素からなる群(b)は、 $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ , 及び  $\text{Lu}$  からなるものであり、前記メタロイド元素からなる群(c)は、 $\text{B}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Sb}$ , 及び  $\text{Te}$  からなるものである請求項24に記載の負極用電極材。

20 28. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、少なくとも、 $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  及び  $\text{Sr}$  からなる群から選択される一元素と、希土類金属元素からなる群から選択される一元素とを含有する請求項24に記載の負極用電極材。

29. 前記希土類金属元素からなる群は、 $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ , 及び  $\text{Lu}$  からなるものである請求項28に記載の負極用電極材。

25 30. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金は、少なくとも、 $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  及び  $\text{Sr}$  からなる群から選択される一元素と、メタロイド元素からなる群から選択される一元素とを含有する請求項1に記載の負極用電極材。

31. 前記メタロイド元素からなる群は、 $\text{B}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{A}$

s, Se, Sb, 及びTeからなるものである請求項30に記載の負極用電極材。

32. 前記非晶質 Sn・A・X 合金は、少なくとも、メタロイド元素からなる群から選ばれる一元素と、希土類金属からなる群から選ばれる一元素を含有するている請求項1に記載の負極用電極材。

33. 前記希土類金属元素からなる群は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 及びLuからなるものであり、前記メタロイド元素からなる群は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, 及びTeからなるものである請求項32に記載の負極用電極材。

34. 前記非晶質 Sn・A・X 合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La, 及びMgからなる群から選ばれる一元素と、Co, Ni, Fe, Cr, 及びCuからなる群から選ばれる一元素を含有する請求項1に記載の負極用電極材。

35. 前記非晶質 Sn・A・X 合金は、Si, Ge, Al, Zn, Ca, La, 及びMgからなる群から選ばれる一元素と、Co, Ni, Fe, Cr, 及びCuからなる群から選ばれる一元素と、C, B及びPからなる群から選ばれる一元素を含有する請求項1に記載の負極用電極材。

36. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、0.5ミクロン乃至20ミクロンの範囲の平均粒径を有する請求項1に記載の負極用電極材。

37. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、1 m<sup>2</sup>/g 以上の比表面積を有する請求項1に記載の負極用電極材。

38. 前記非晶質 Sn・A・X 合金からなる粒子は、5 m<sup>2</sup>/g 以上の比表面積を有する請求項1に記載の負極用電極材。

39. 前記非晶質 Sn・A・X 合金は、Li元素を2原子%乃至30原子%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

40. 前記非晶質 Sn・A・X 合金は、N及びSからなる群から選択される少なくとも一種類の元素を1原子%乃至30原子%の範囲の量含有する請求項1に記載の負極用電極材。

41. 請求項1乃至39のいずれかに記載の前記非晶質 Sn・A・X 合金

からなる粒子を含有する負極用電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料からなる集電体とで構成されリチウム二次電池用電極構造体。

4 2. 前記負極用電極材は、前記集電体上に形成されている請求項 4 1 に記載の電極構造体。

- 5      4 3. 前記電極構造体中の前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子の含有量は、少なくとも 2 5 重量%である請求項 4 1 に記載の電極構造体。

4 4. 前記電極構造体中の前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子の該非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金の含有量は、少なくとも 3 0 重量%である請求項 4 1 に記載の電極構造体。

- 10      4 5. 前記電極構造体は、前記負極用電極材と結着剤からなる電極材料層を前記集電体上に有する請求項 4 1 に記載の電極構造体。

4 6. 前記結着剤は、水溶性又は非水溶性有機高分子化合物からなる結着剤である請求項 4 5 に記載の電極構造体。

- 15      4 7. 負極、電解質及び正極を具備しリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池であって、前記負極は請求項 4 1 乃至 4 6 のいずれかに記載の電極構造体を有することを特徴とするリチウム二次電池。

4 8. 前記正極は、充放電反応においてリチウムイオンをインターカレートし又該リチウムイオンをデインターカレートする機能を有するリチウム元素含有物質からなる請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池。

- 20      4 9. 前記正極の構成材料である前記リチウム元素含有物質は、非晶質相を含有するものである請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池。

5 0. 前記正極の構成材料である前記リチウム元素含有物質は、金属酸化物を含む非晶質相を含有するものである請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池。

- 25      5 1. リチウム二次電池用電極構造体の製造方法であって、該製造方法は、請求項 1 乃至 4 0 のいずれかに記載の前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有する負極用電極材を集電体上に配設する工程を有することを特徴とする。

5 2. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子をプレス成形処理を介し

て前記集電体上に配設する工程を包含する請求項 5 1 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

5 5 3. 前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子に結着剤を混合してペースト状物を形成し、該ペースト状物を前記集電体上に設ける工程を包含する請求項 5 1 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

5 4. 前記結着剤として、水溶性有機高分子材料からなる結着剤を使用する請求項 5 3 に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

10 5 5. 負極、正極及び電解質を具備しリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池の製造方法であって、該製造方法は、請求項 1 乃至 4 0 のいずれかに記載の前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子を含有する負極用電極材を集電体上に配設することにより前記負極を形成する工程を有することを特徴とする。

15 5 6. 前記負極を形成する工程は、前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子をプレス成形処理を介して前記集電体上に配設する工程を包含する請求項 5 5 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

5 7. 前記負極を形成する工程は、前記非晶質  $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$  合金からなる粒子に結着剤を混合してペースト状物を形成し、該ペースト状物を前記集電体上に設ける工程を包含する請求項 5 5 に記載のリチウム二次電池の製造方法。

20 5 8. 前記結着剤として、水溶性有機高分子材料からなる結着剤を使用する請求項 5 7 に記載のリチウム二次電池の製造方法。



図 1 ( a )

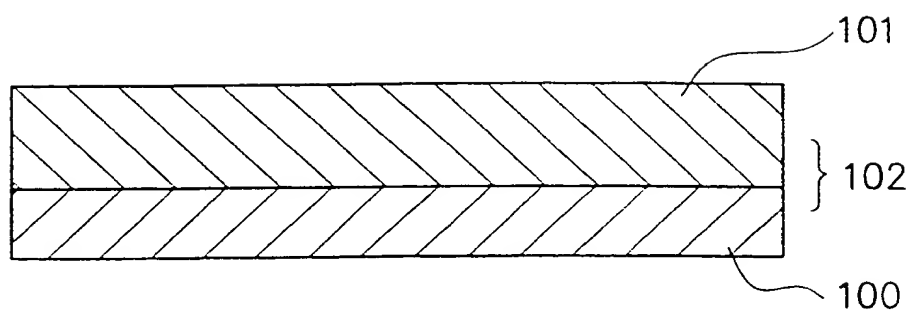
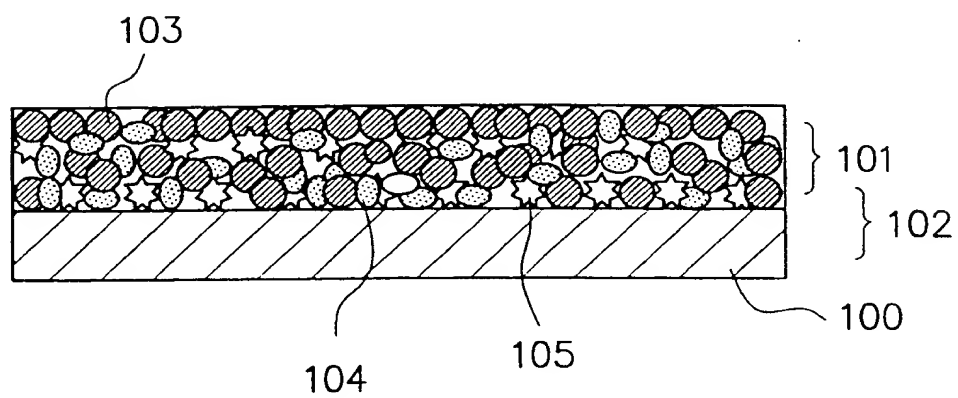
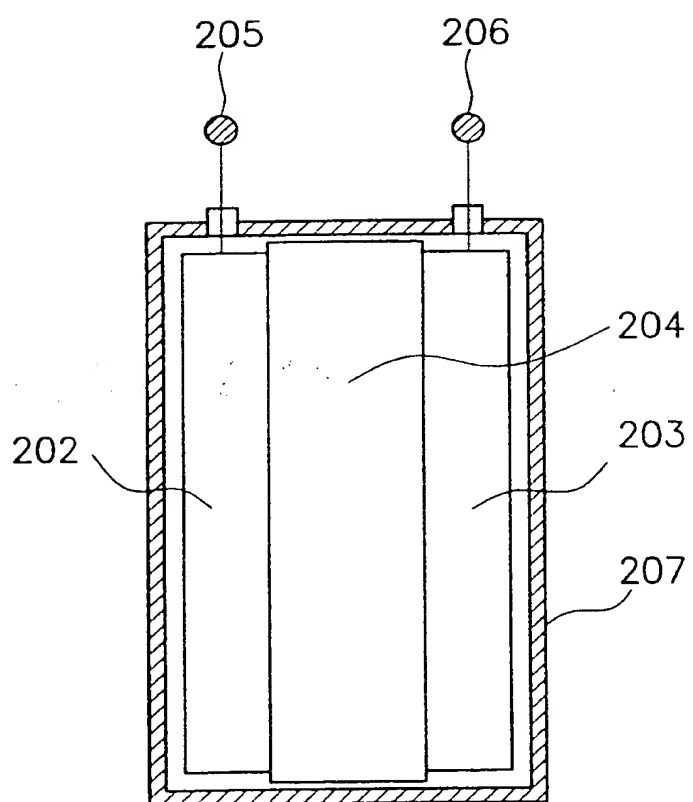


図 1 ( b )



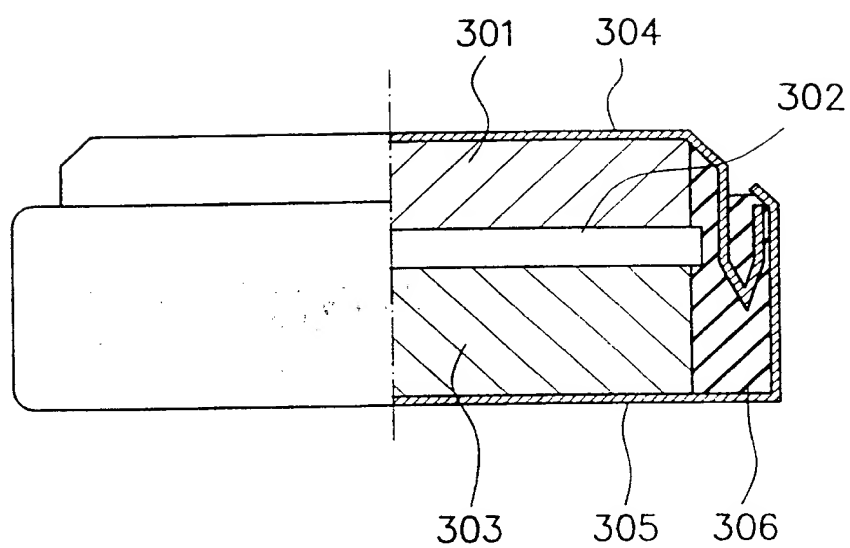
**This Page Blank (uspto)**

図 2



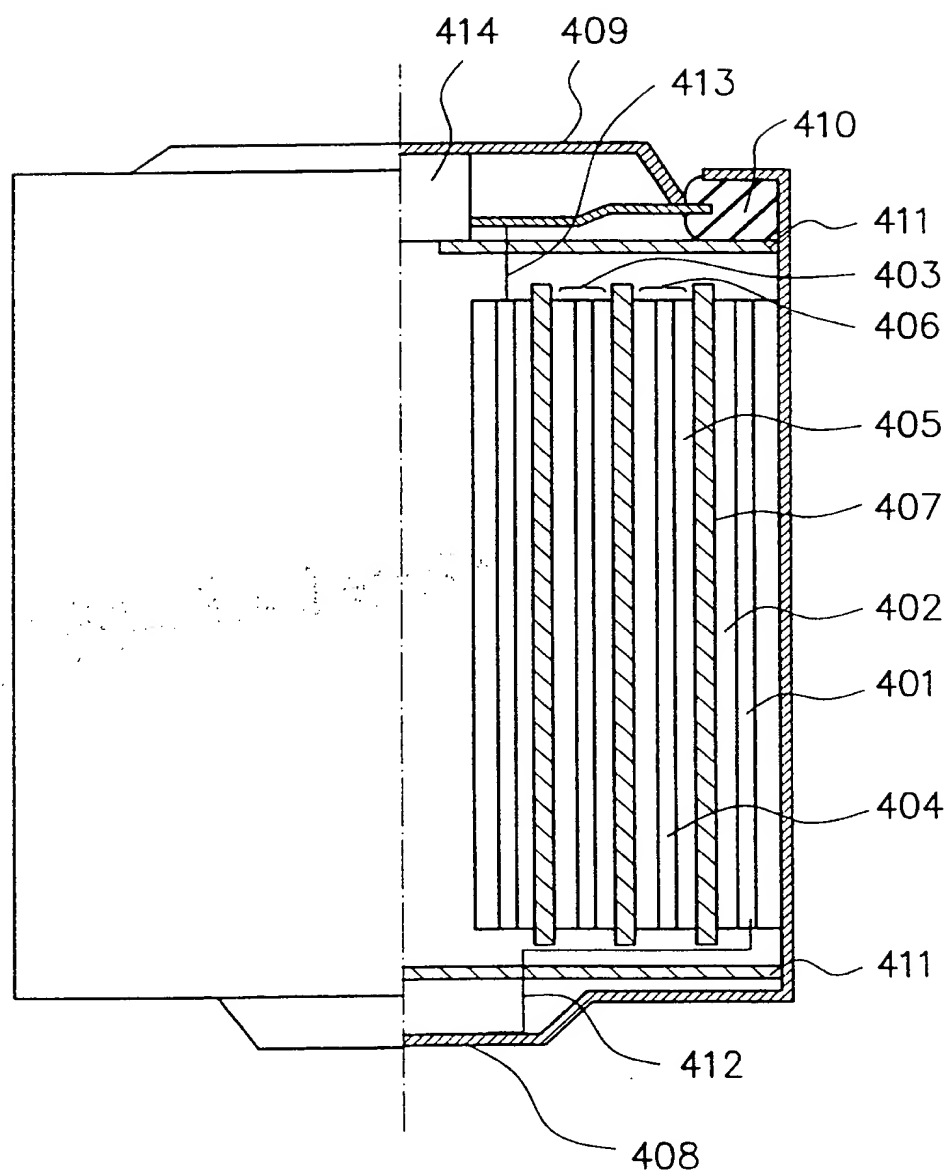
*This Page Blank (uspto)*

3



***This Page Blank (uspto)***

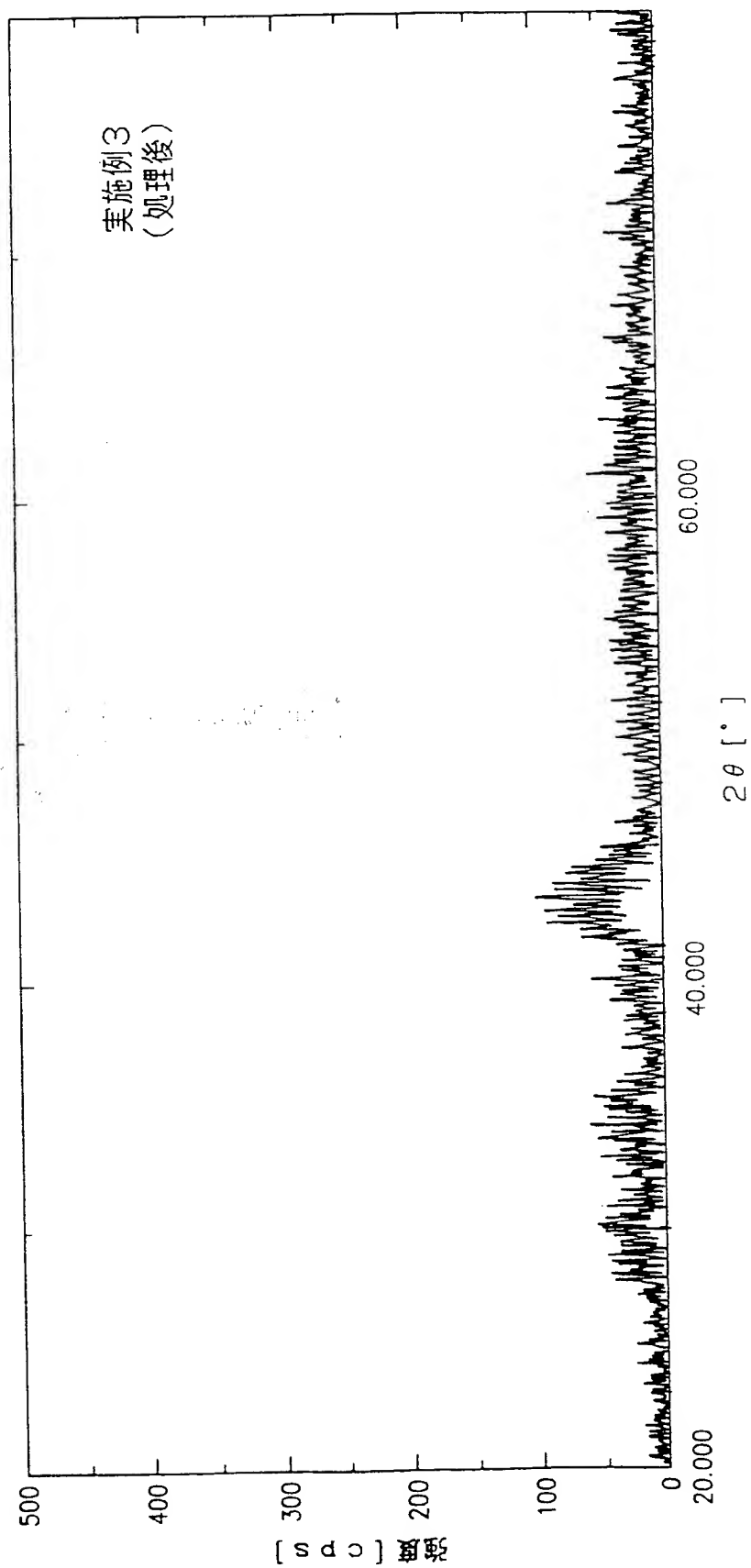
図 4



**This Page Blank (uspto)**

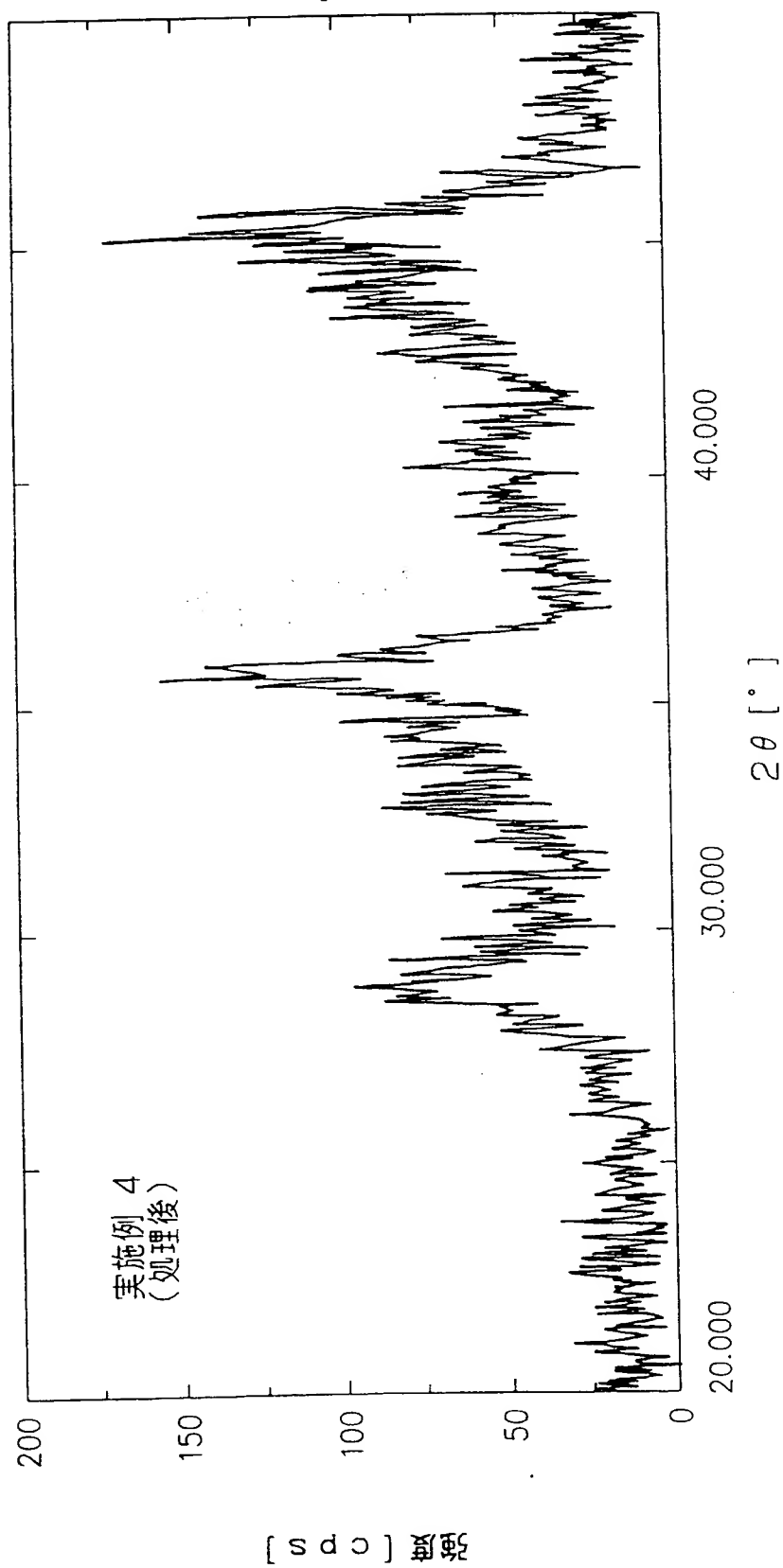


図 5



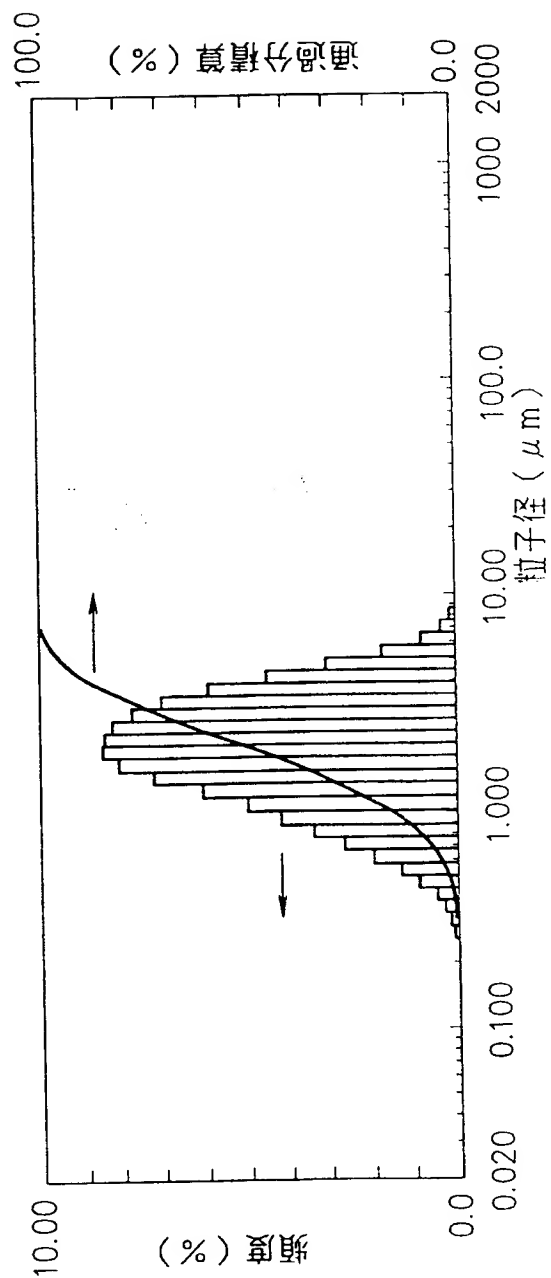
This Page Blank (uspto)

図 6



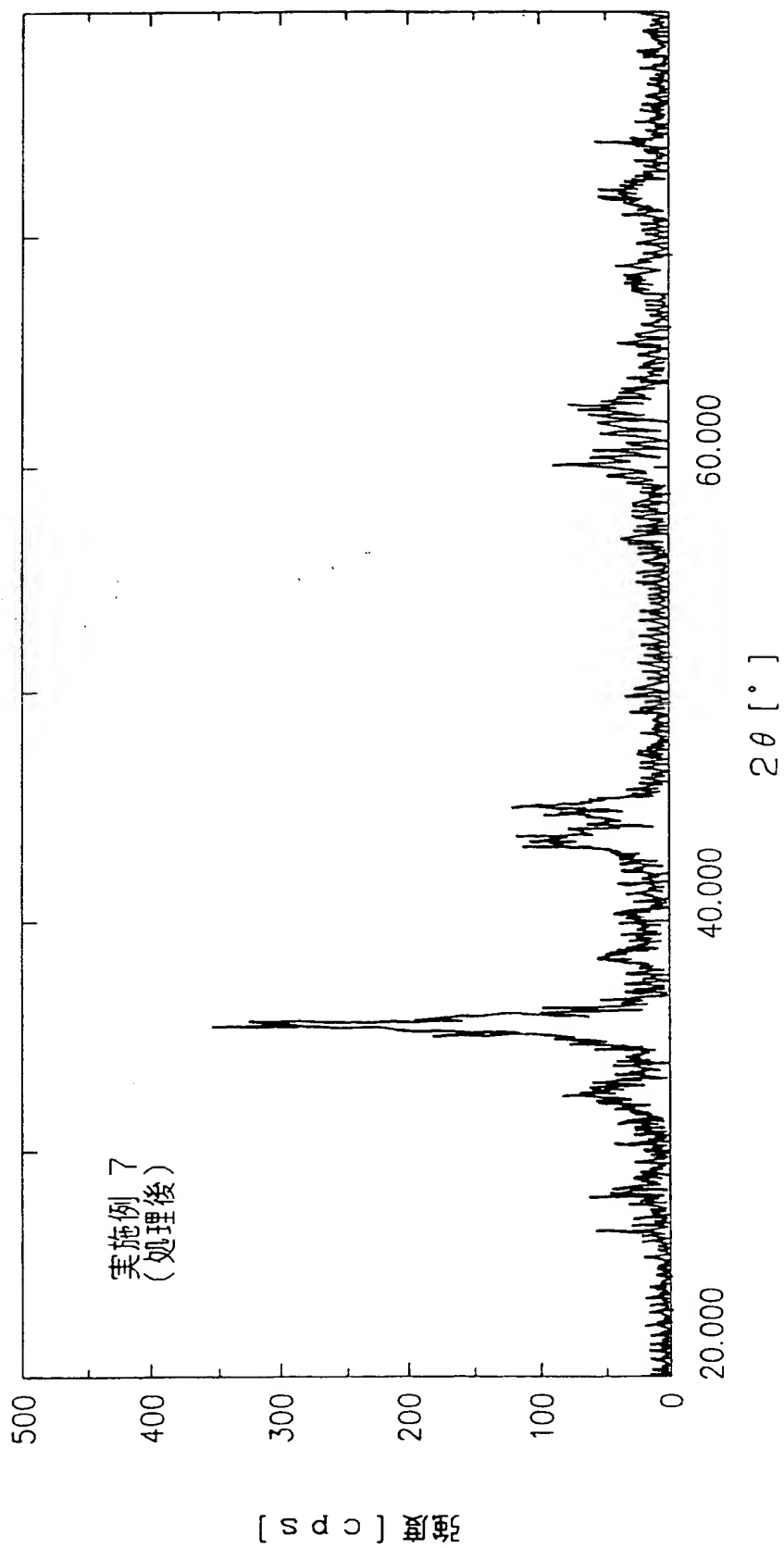
***This Page Blank (uspto)***

図 7



*This Page Blank (uspto)*

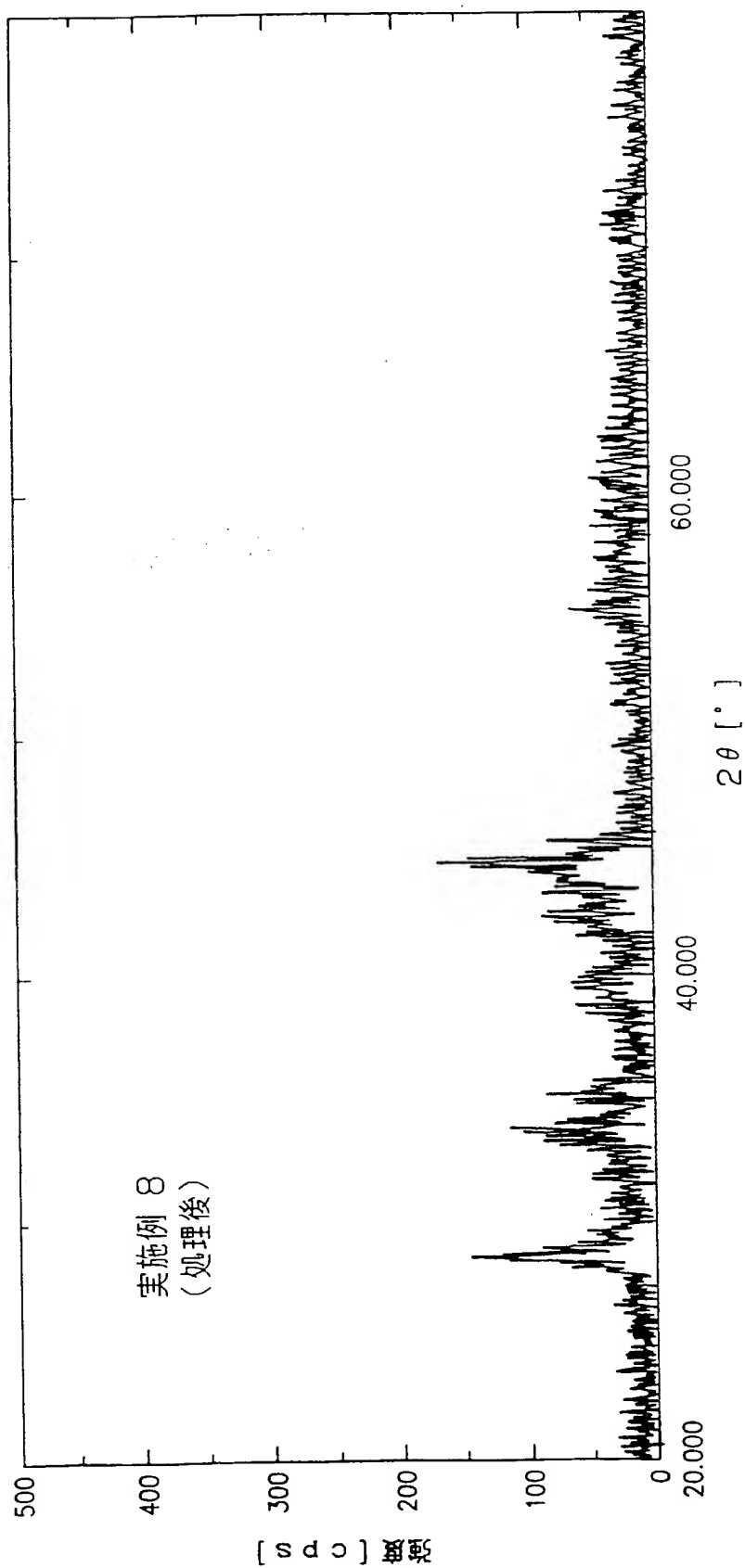
図 8



**This Page Blank (uspto)**

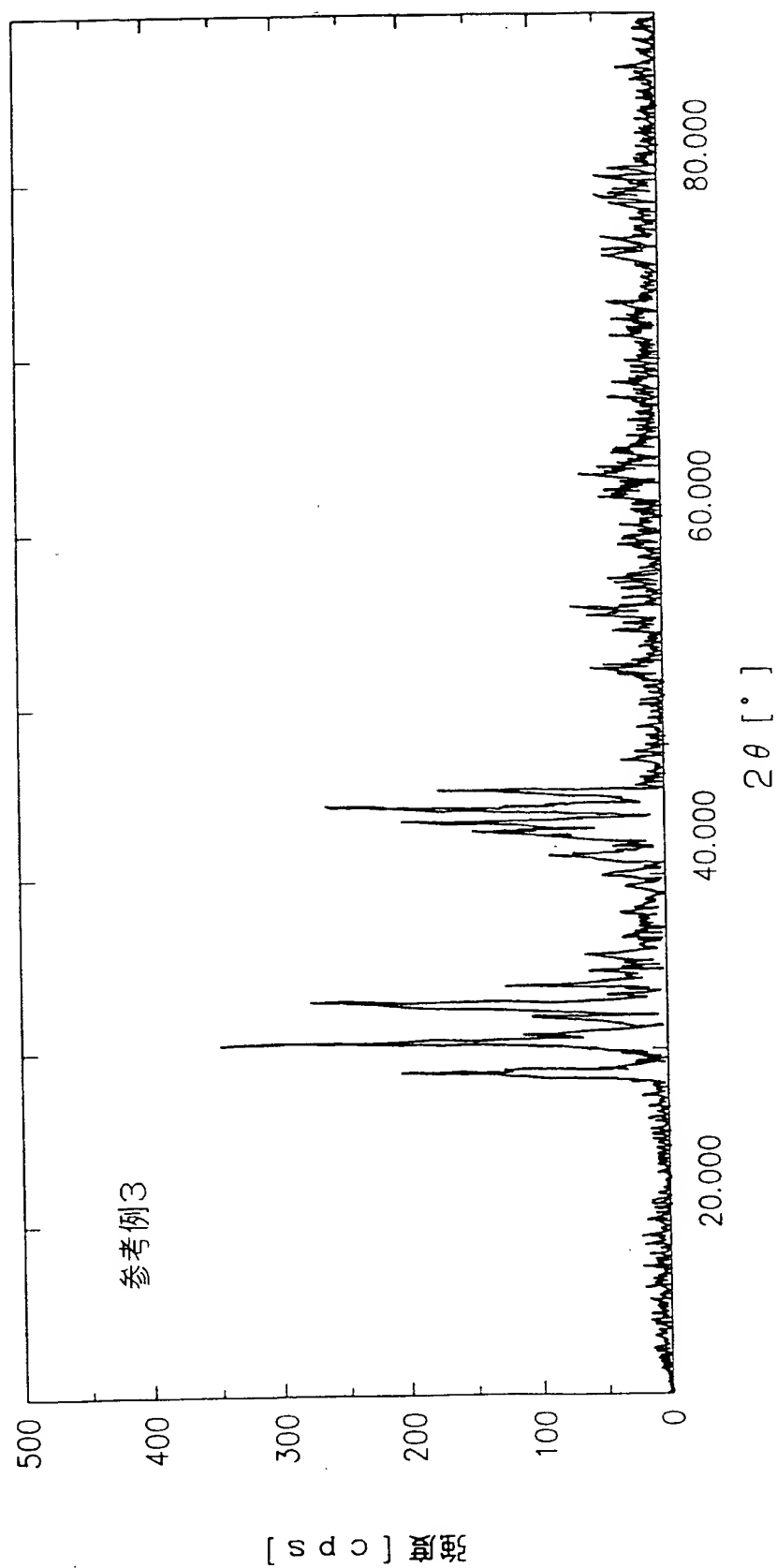


図 9



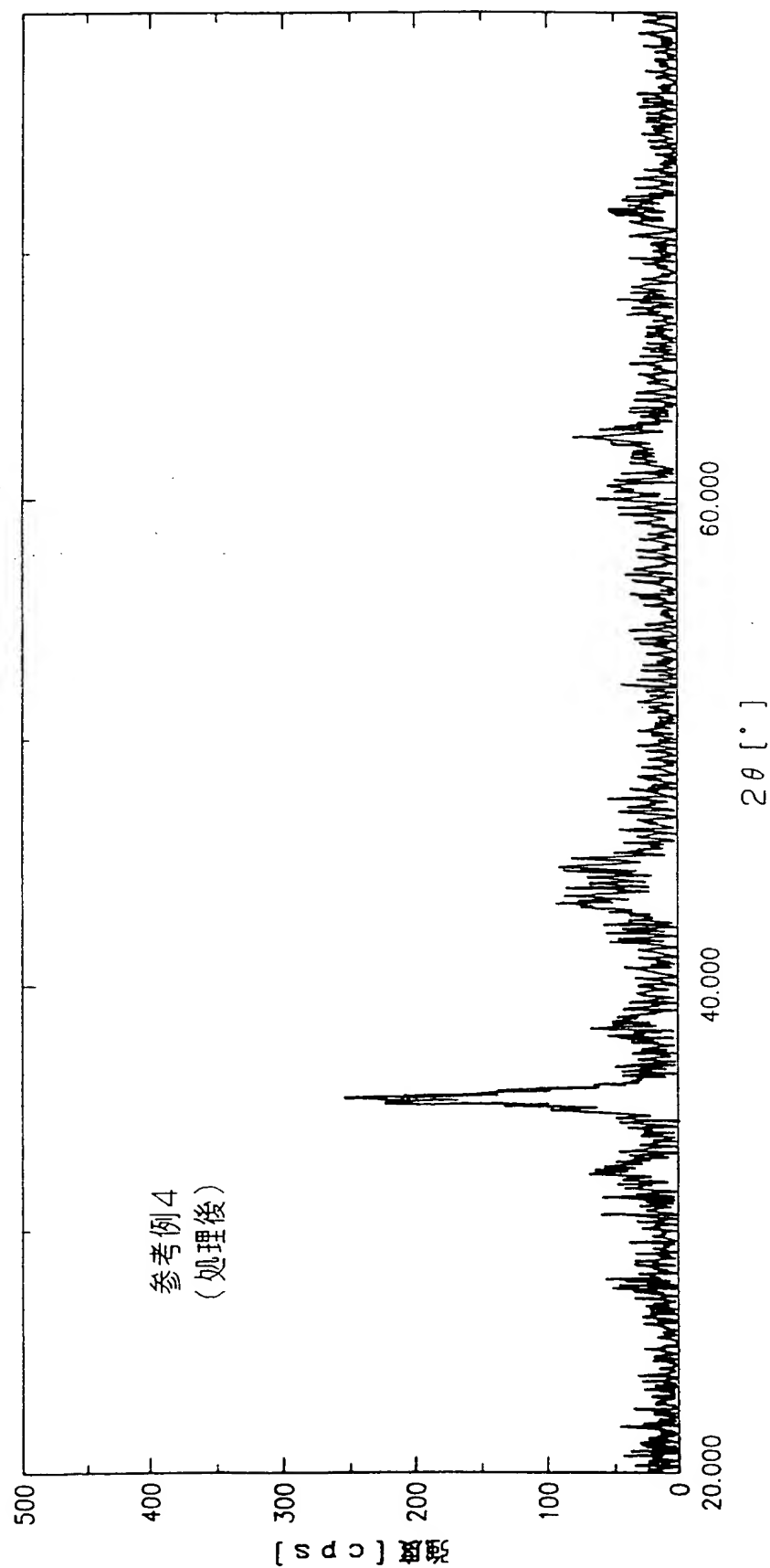
This Page Blank (uspto)

図 10



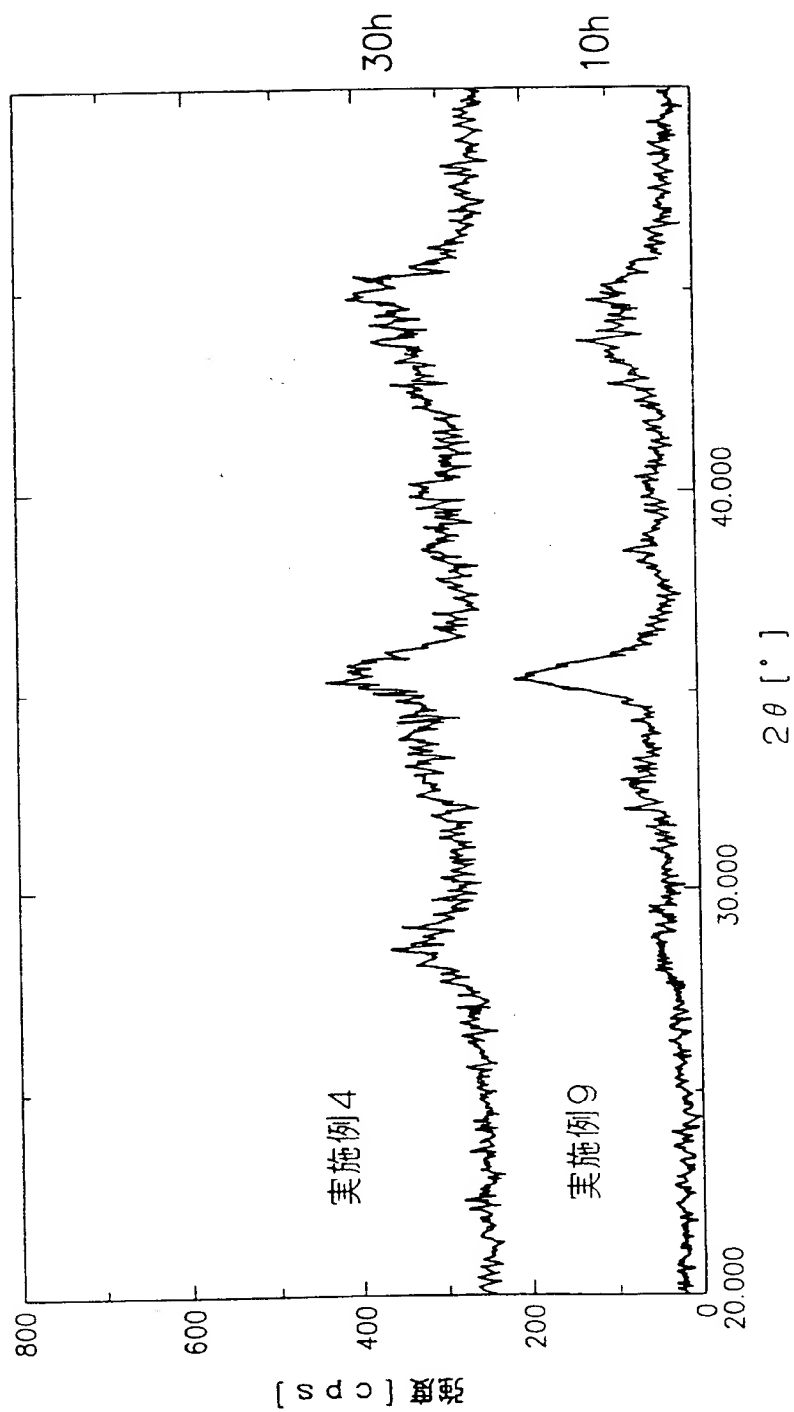
**This Page Blank (uspto)**

図 11



**This Page Blank (uspto)**

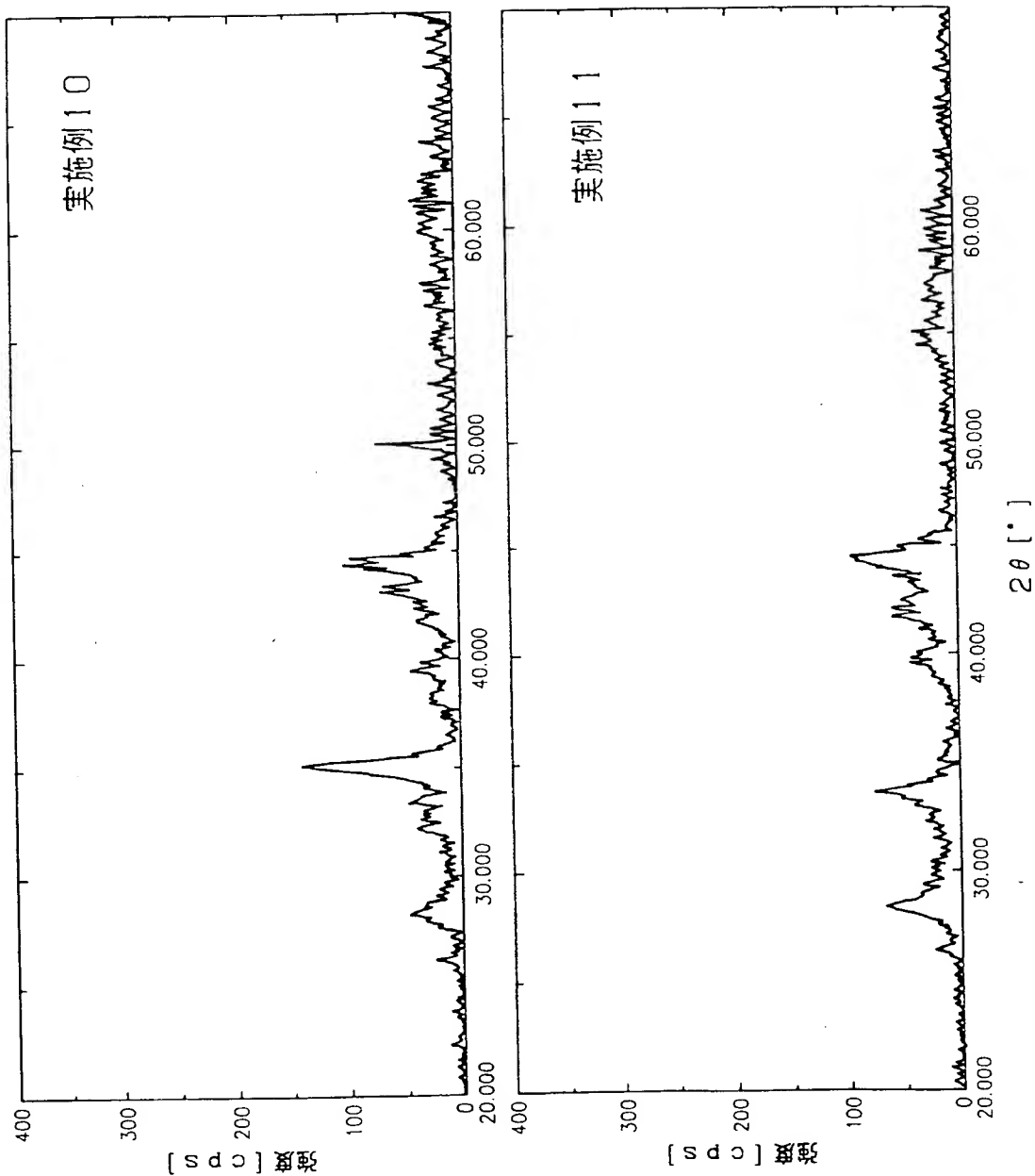
図 12



**This Page Blank (uspto)**

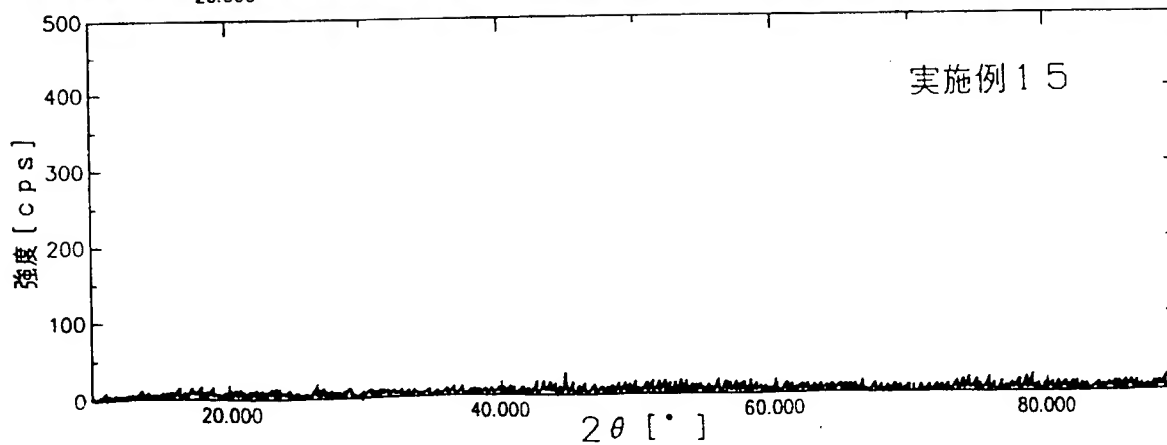
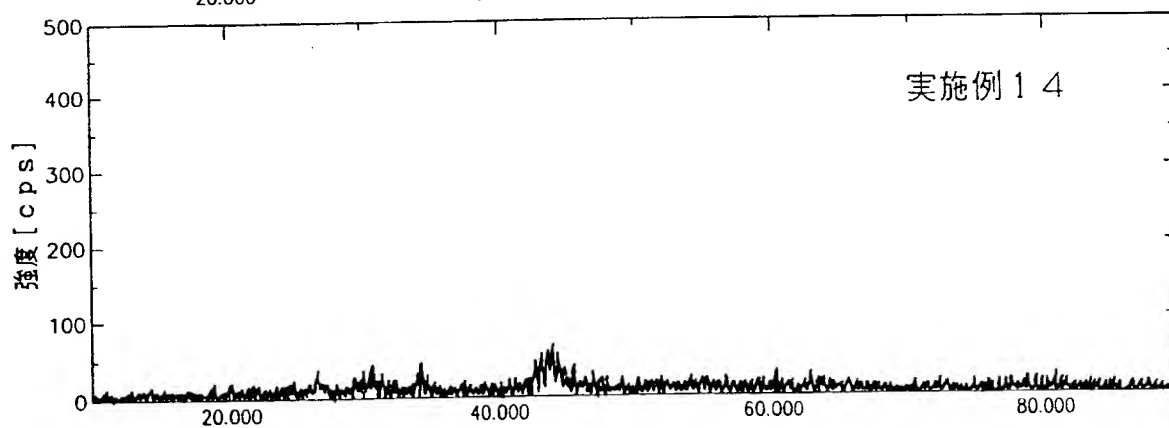
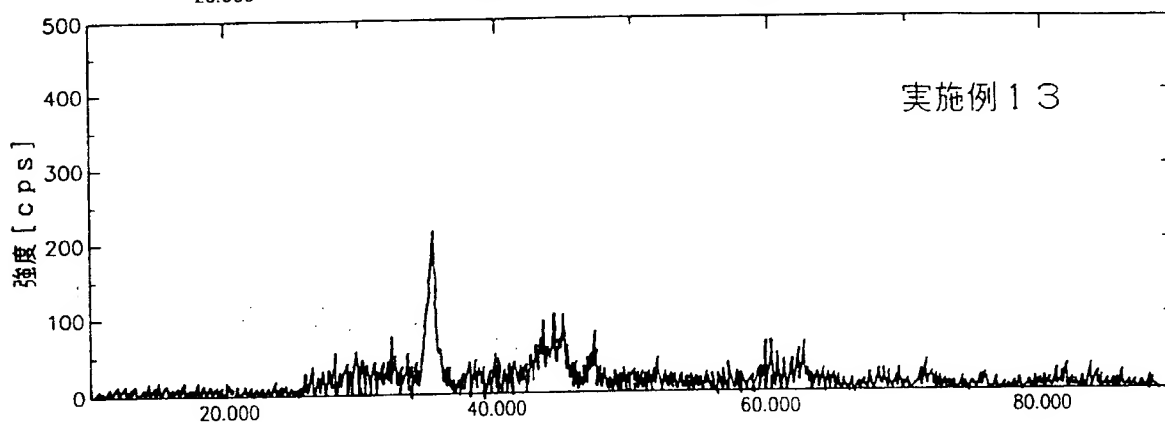
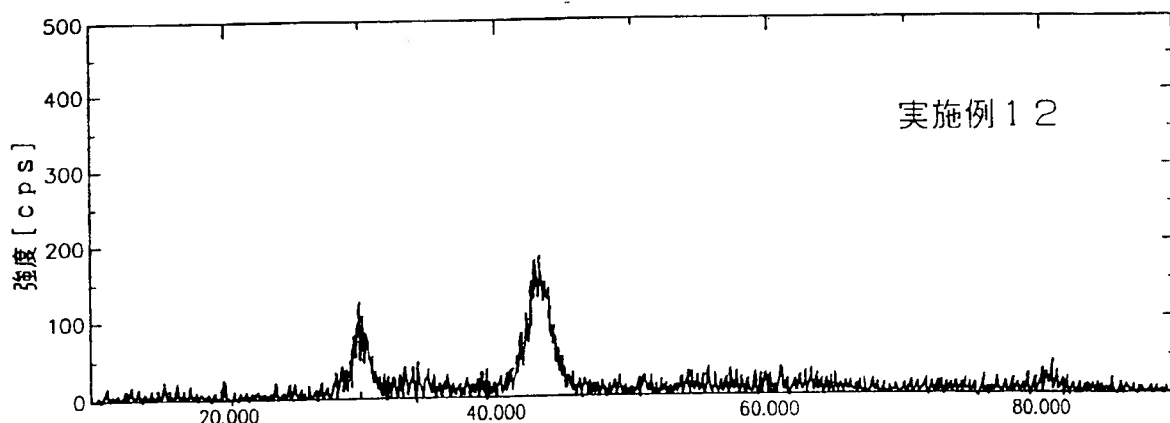


図 13



**This Page Blank (uspto)**

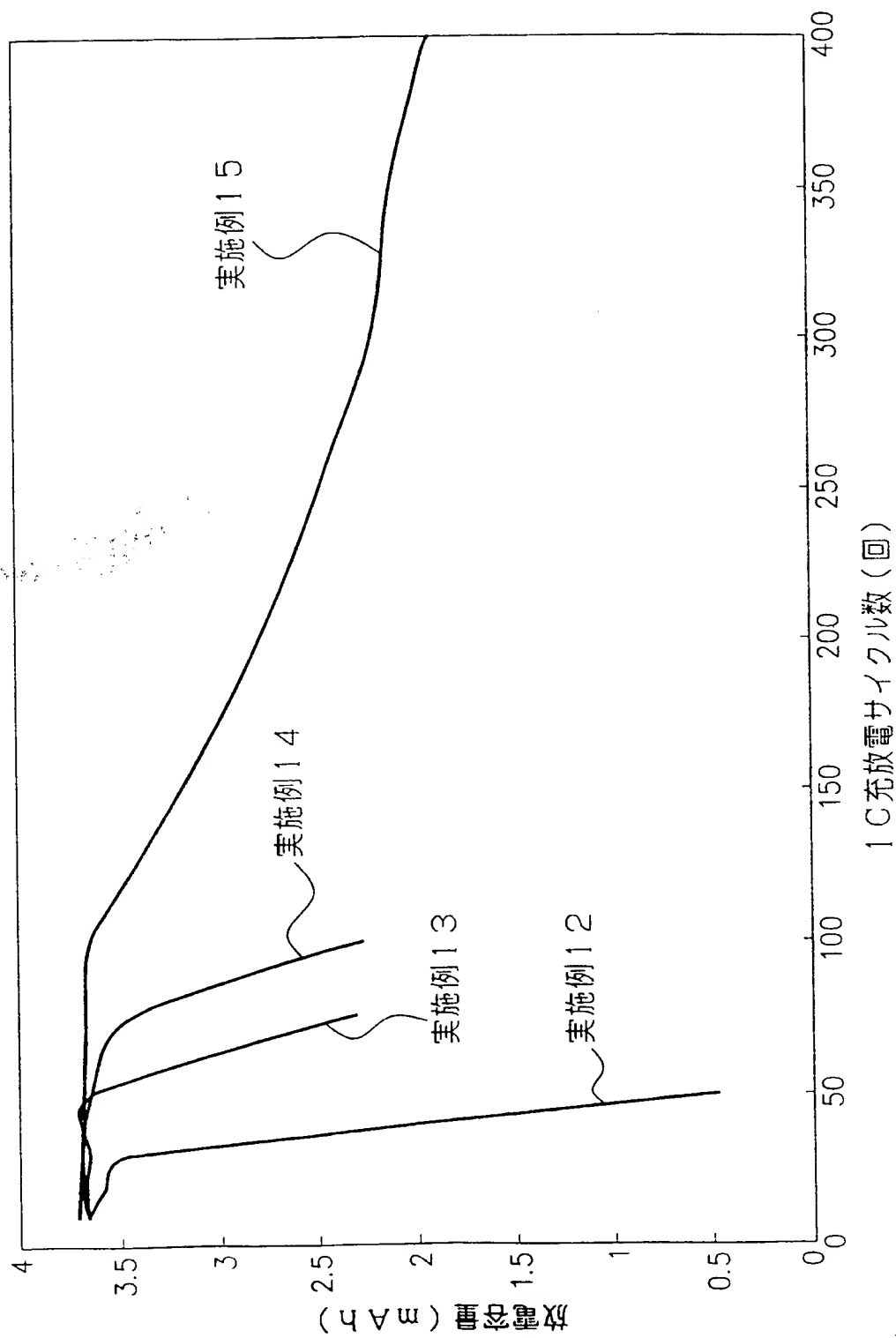
図 14



*This Page Blank (uspto)*

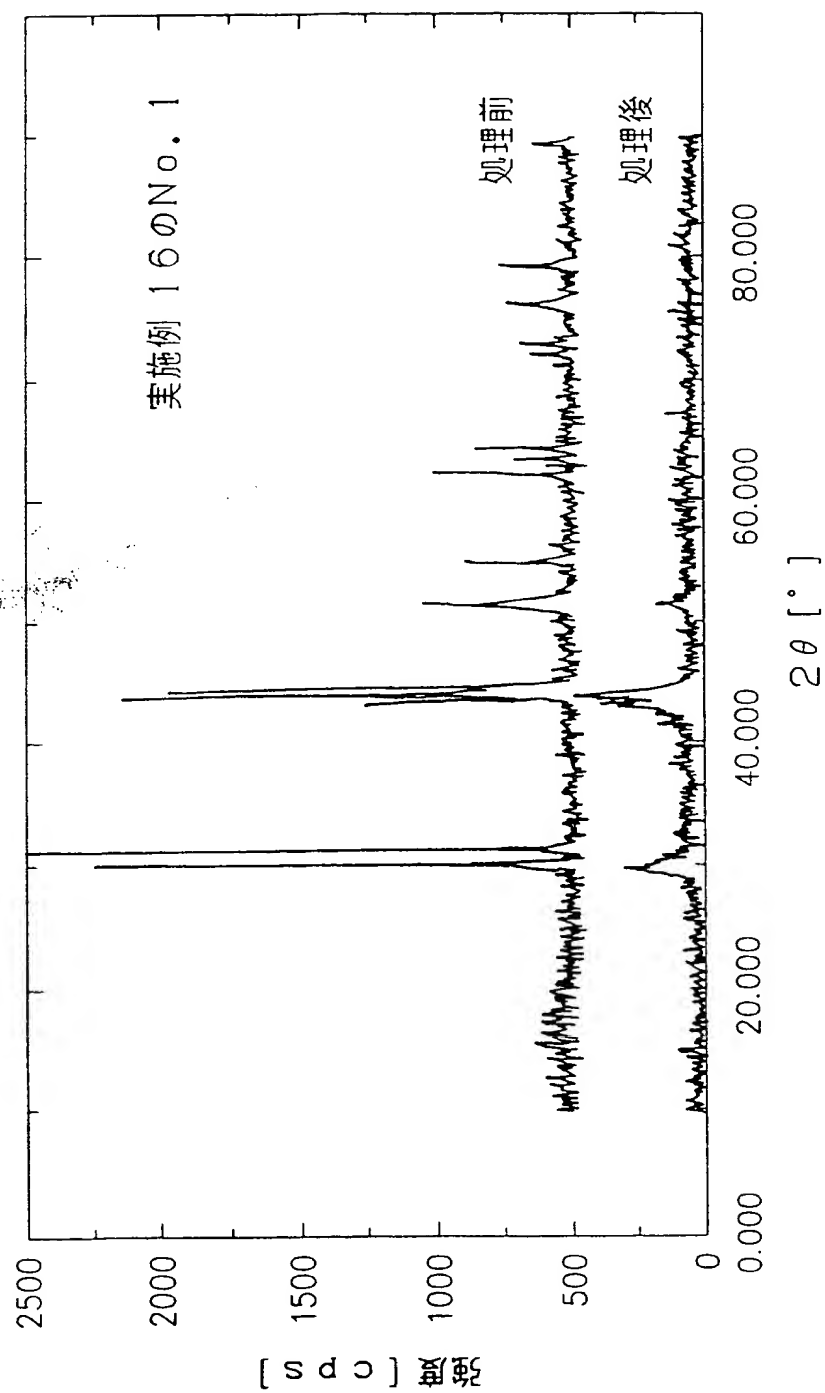
図 15

1C充放電サイクル寿命



*This Page Blank (uspto)*

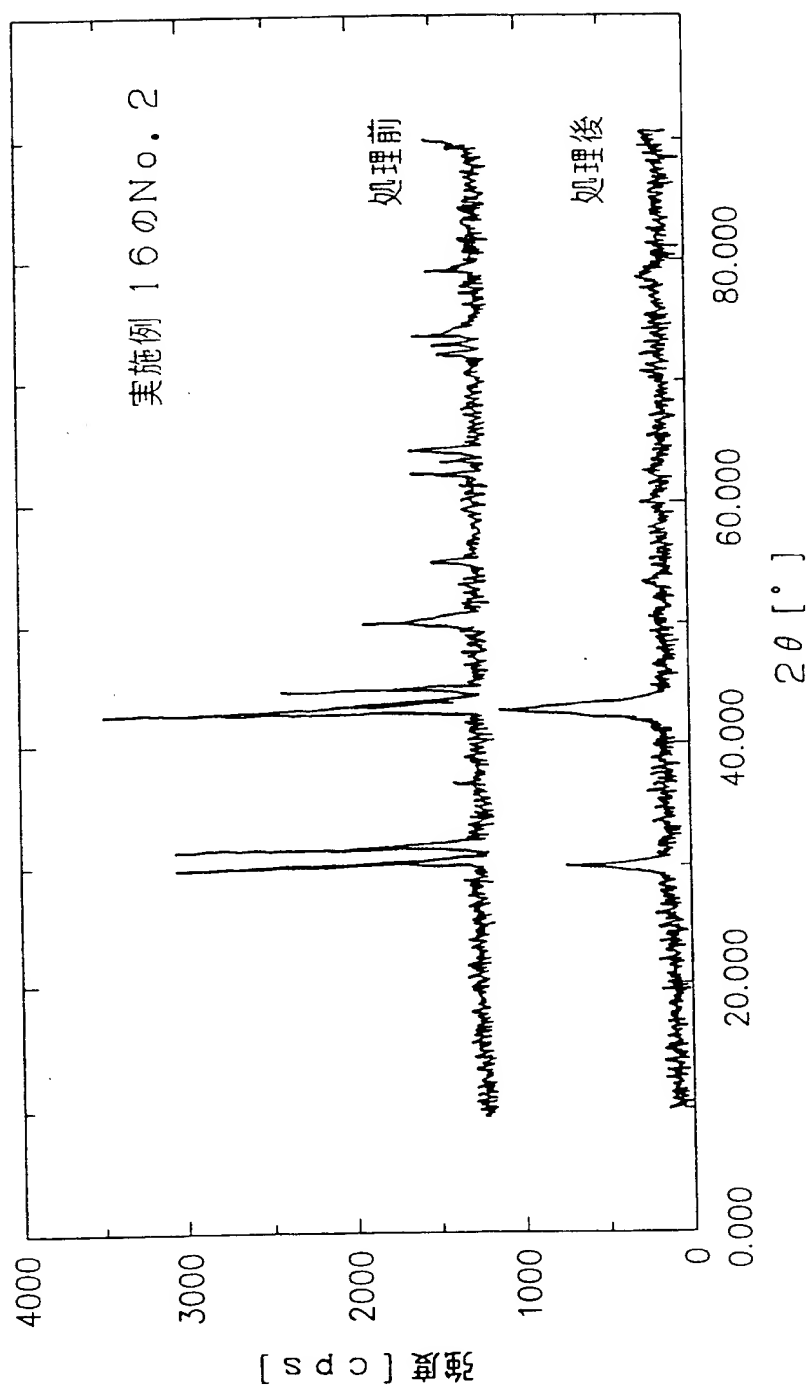
図 16



*This Page Blank (uspto)*

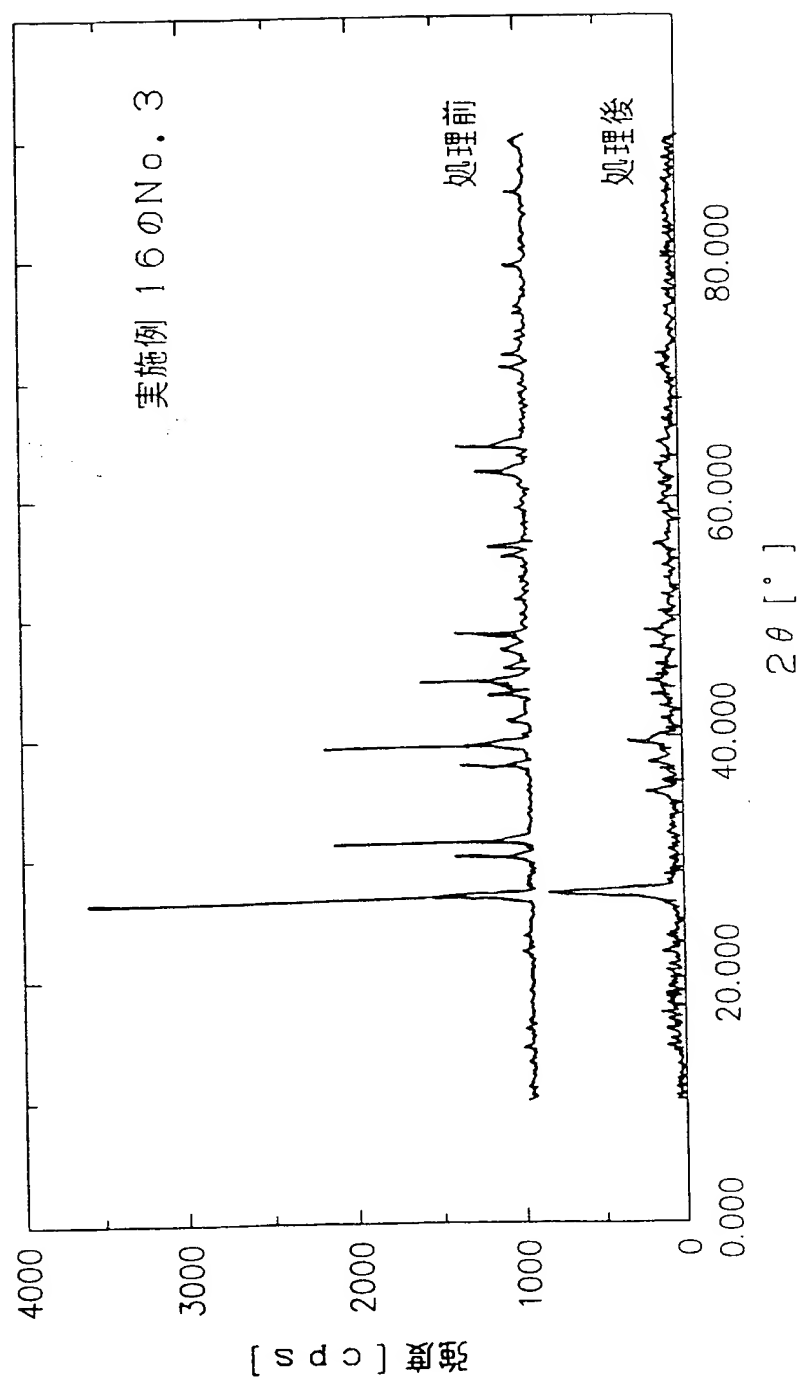


図 17



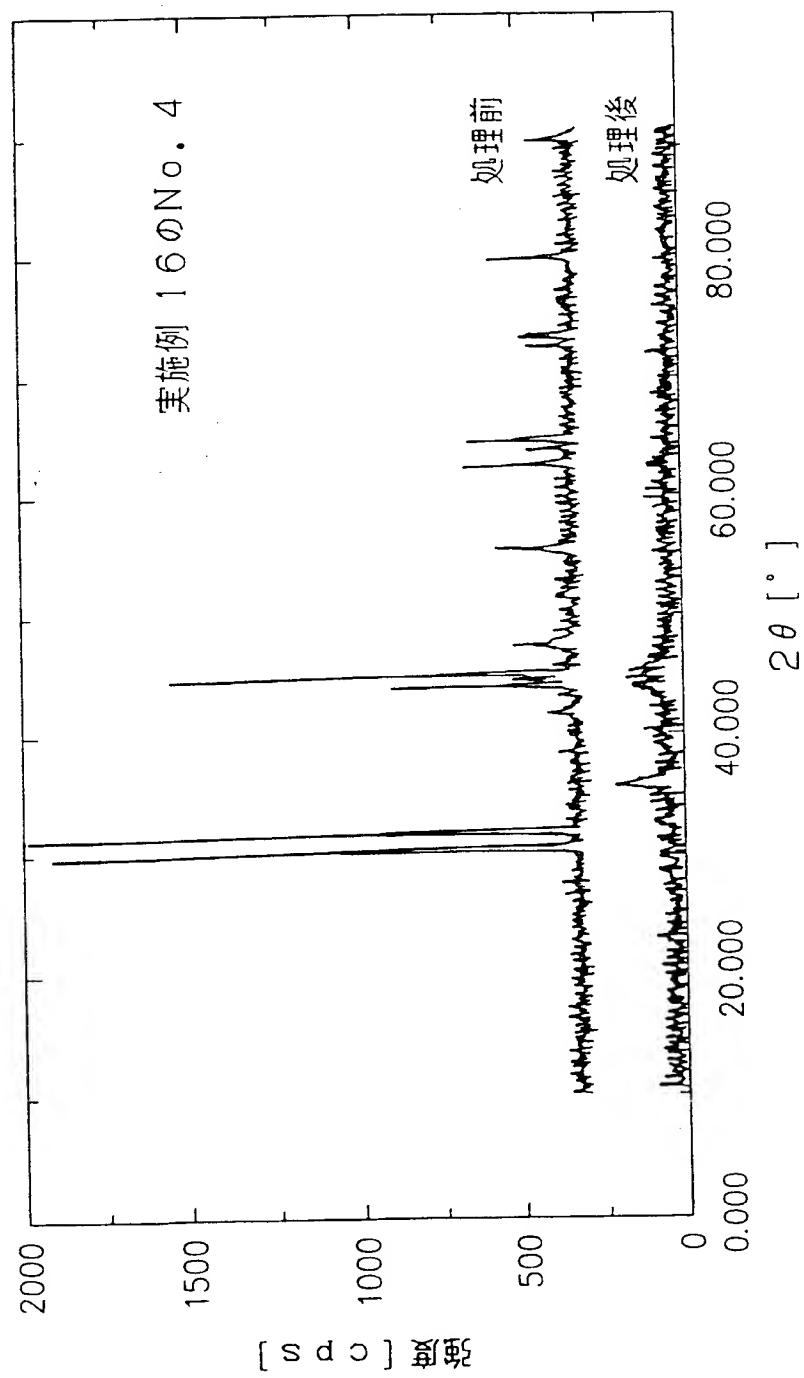
*This Page Blank (uspto)*

図 18



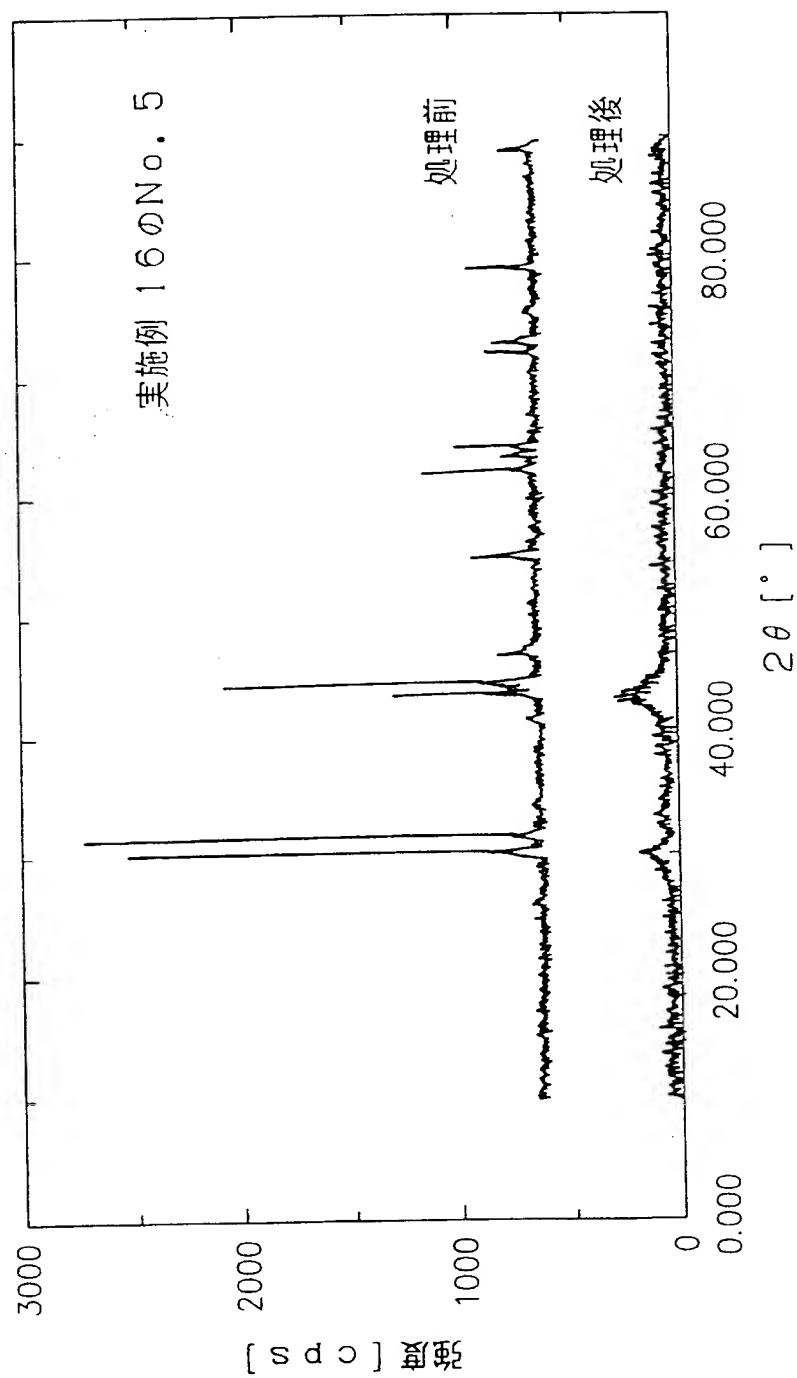
*This Page Blank (uspto)*

図 19



*This Page Blank (uspto)*

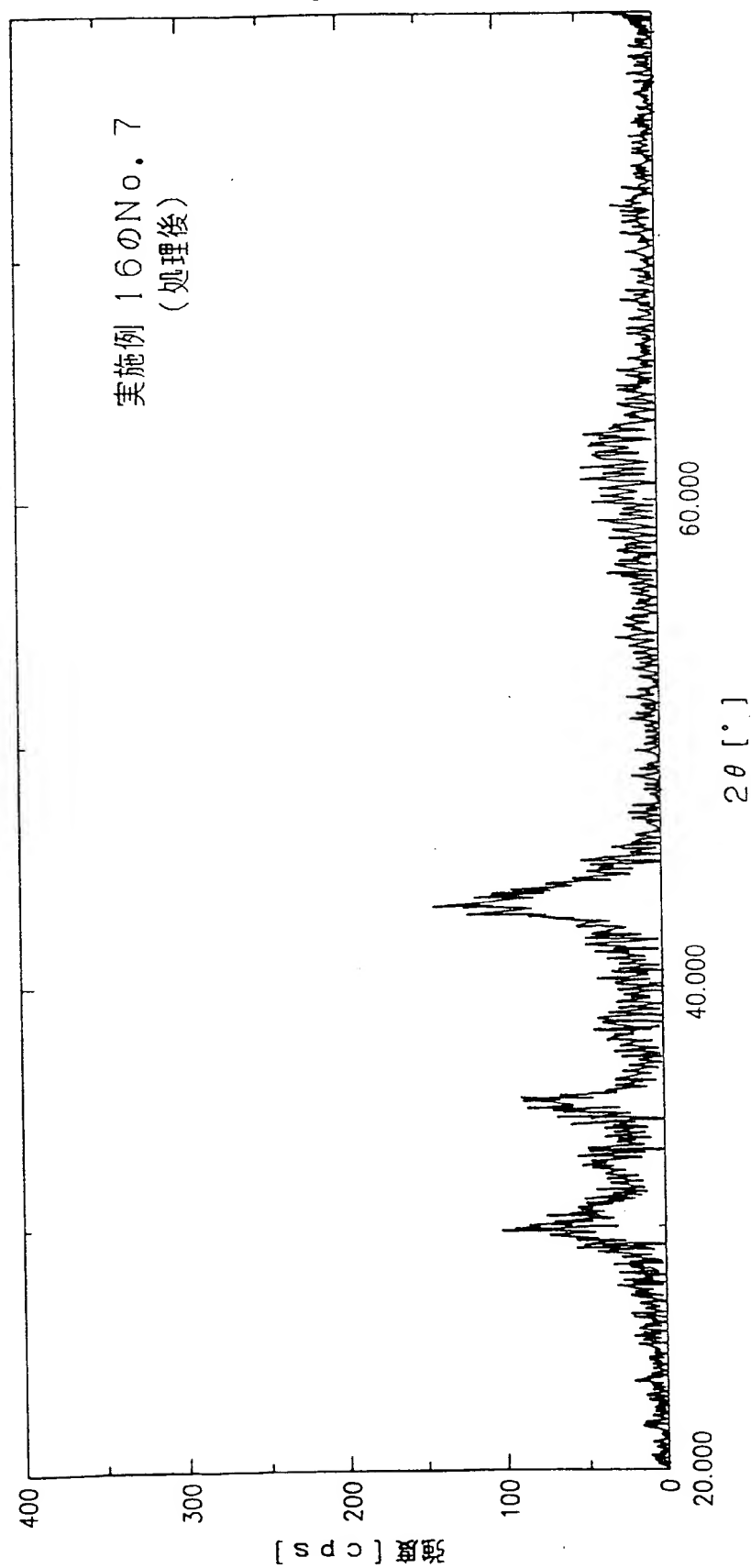
図 20



*This Page Blank (uspto,*

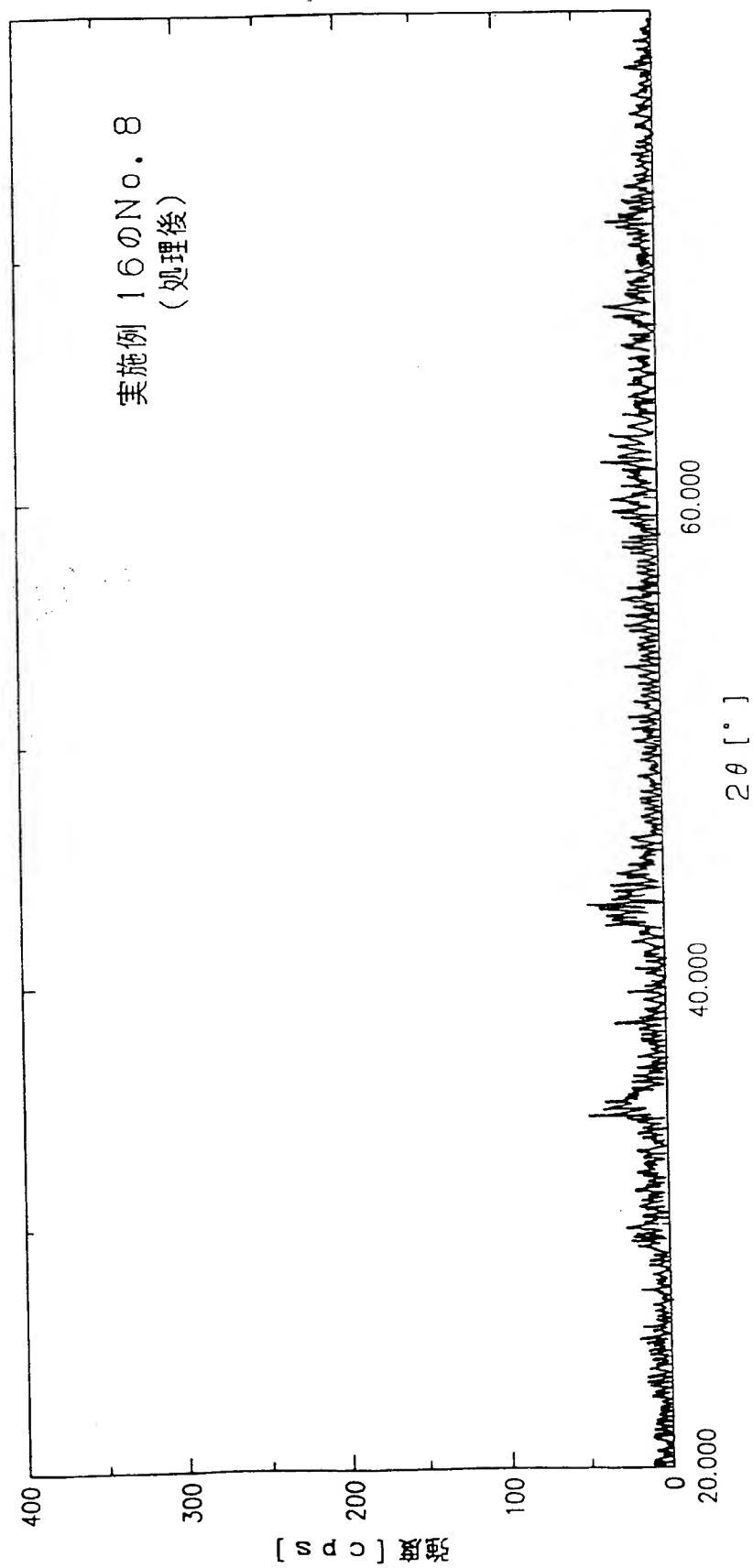


図 21



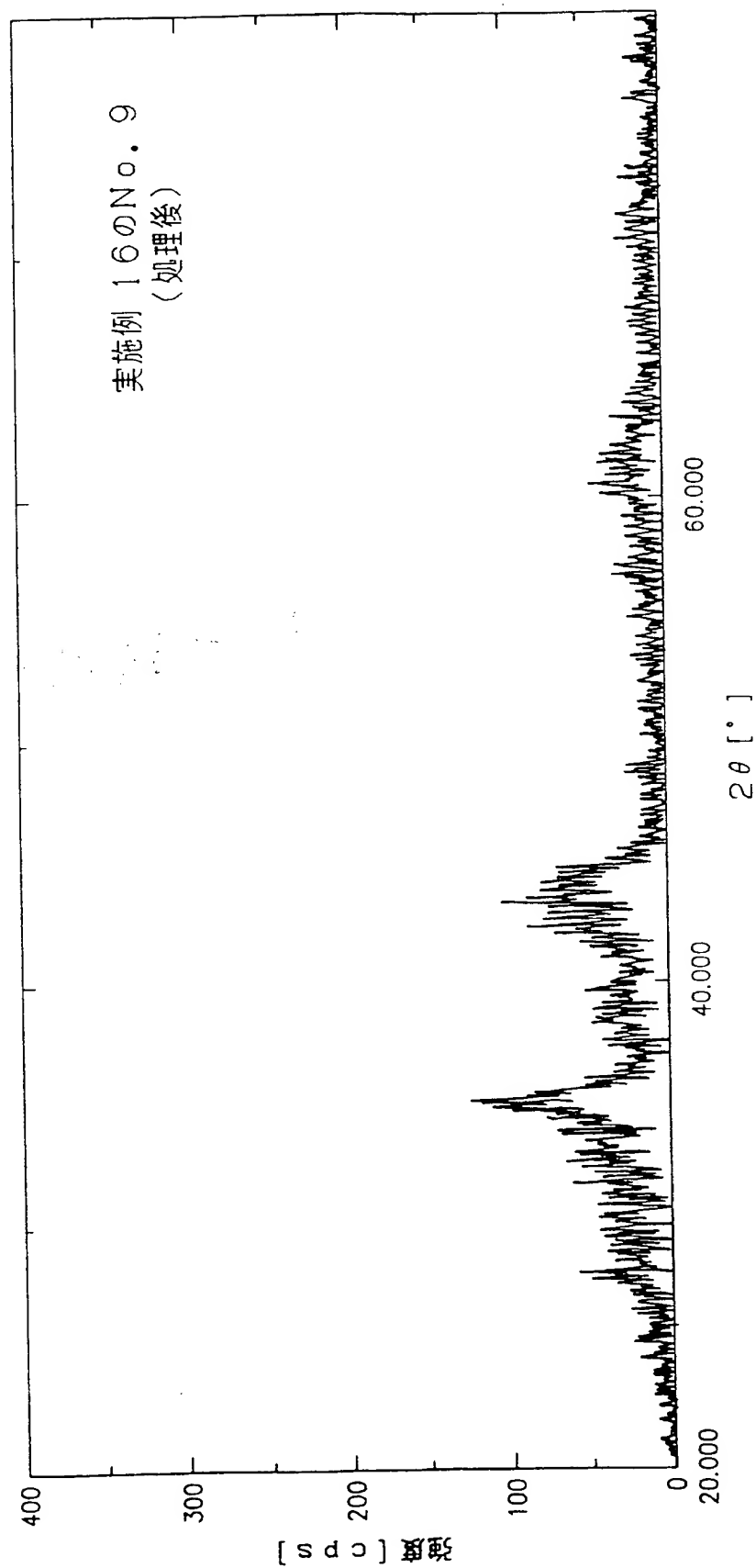
*This Page Blank (uspto)*

図 22



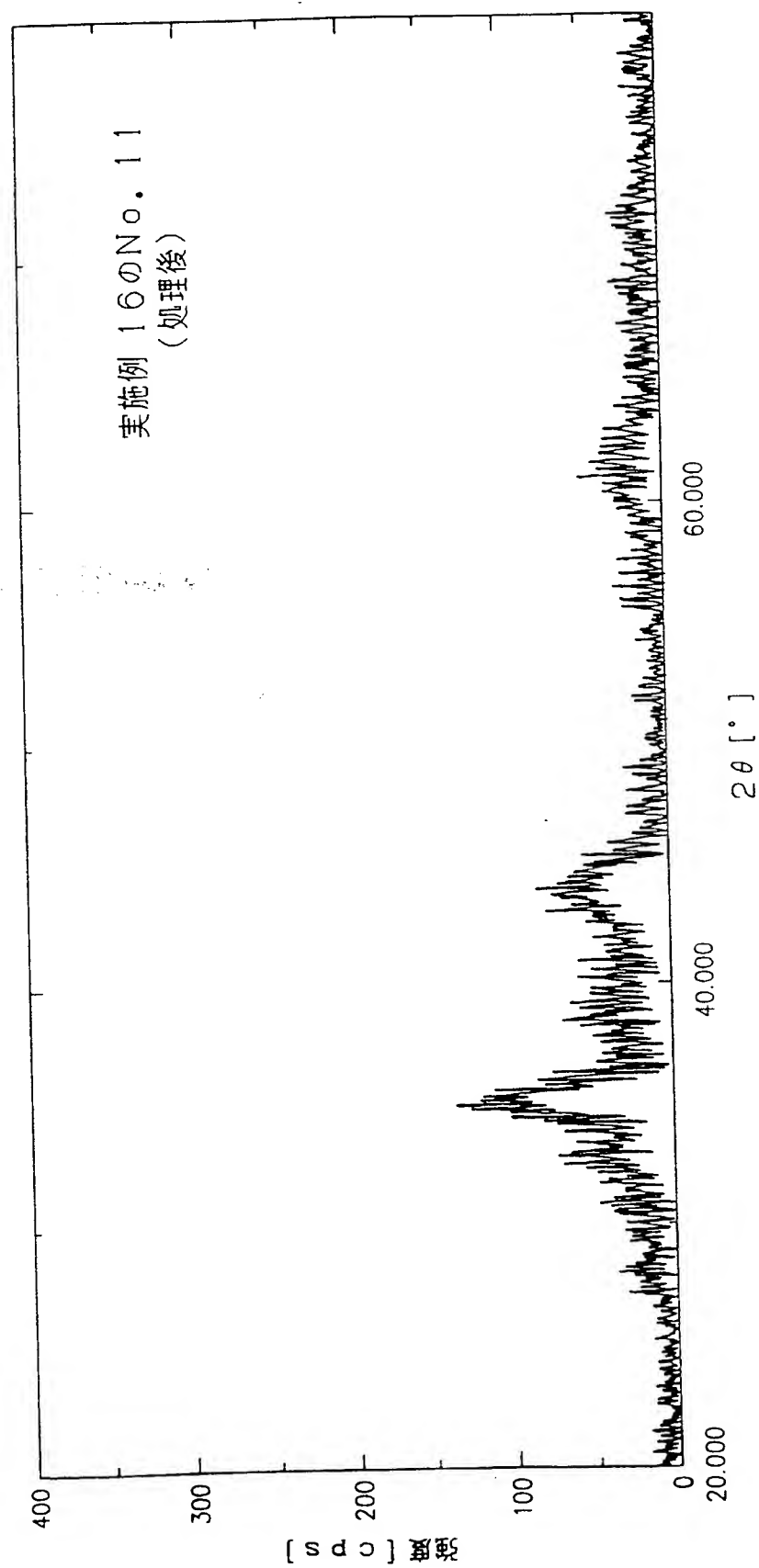
***This Page Blank (uspto)***

図 23



***This Page Blank (uspto)***

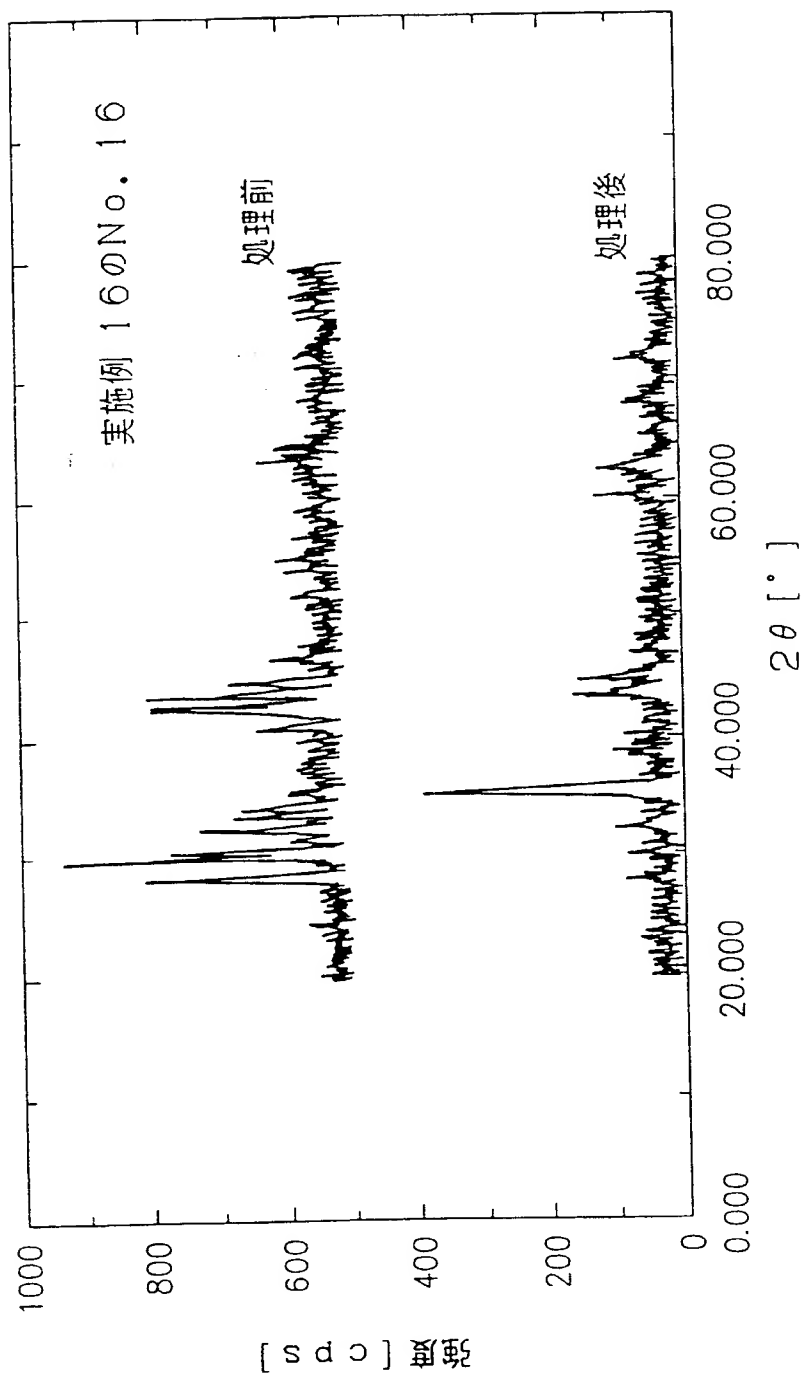
図 24



*This Page Blank (uspto)*

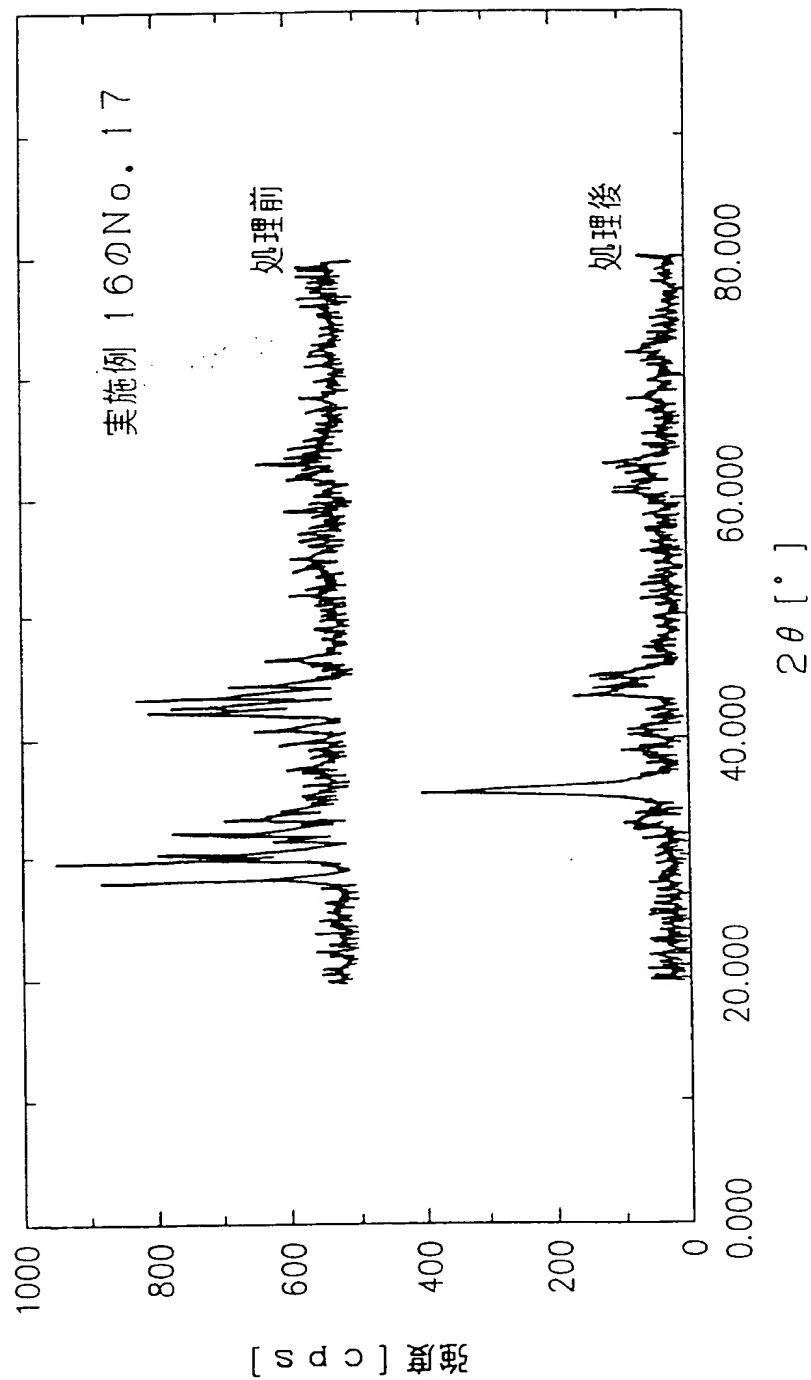


図 25



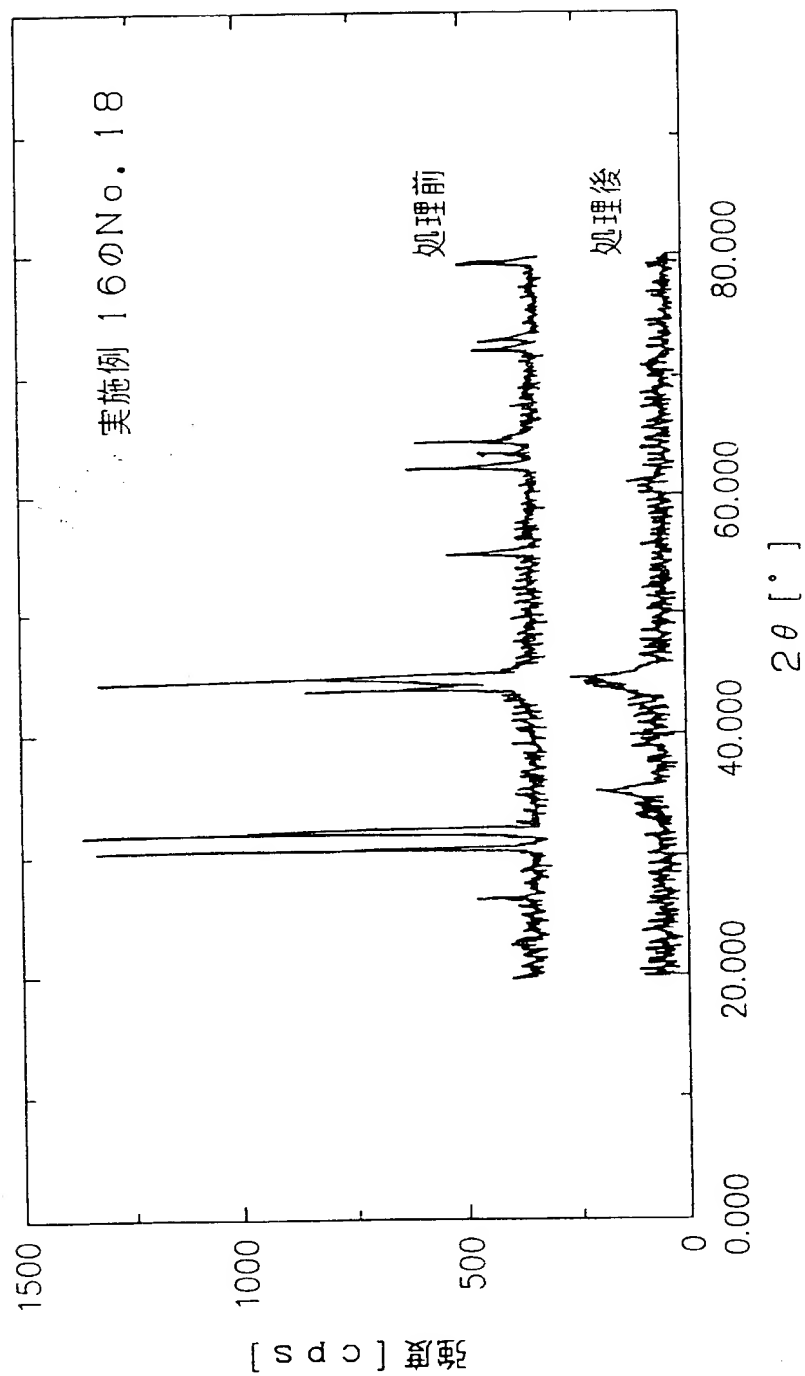
***This Page Blank (uspto)***

図 26



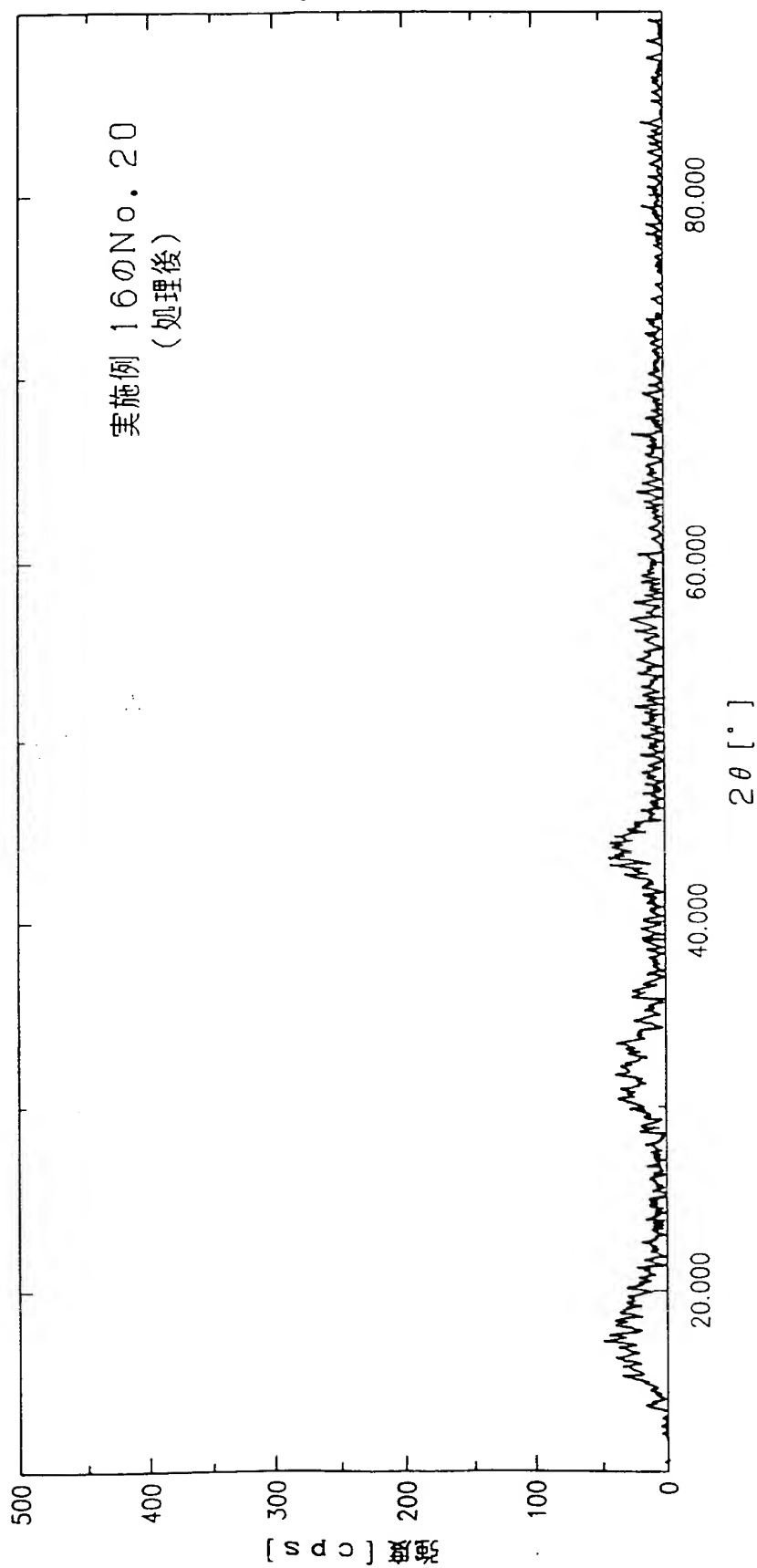
*This Page Blank (uspto)*

図 27



*This Page Blank (uspto)*

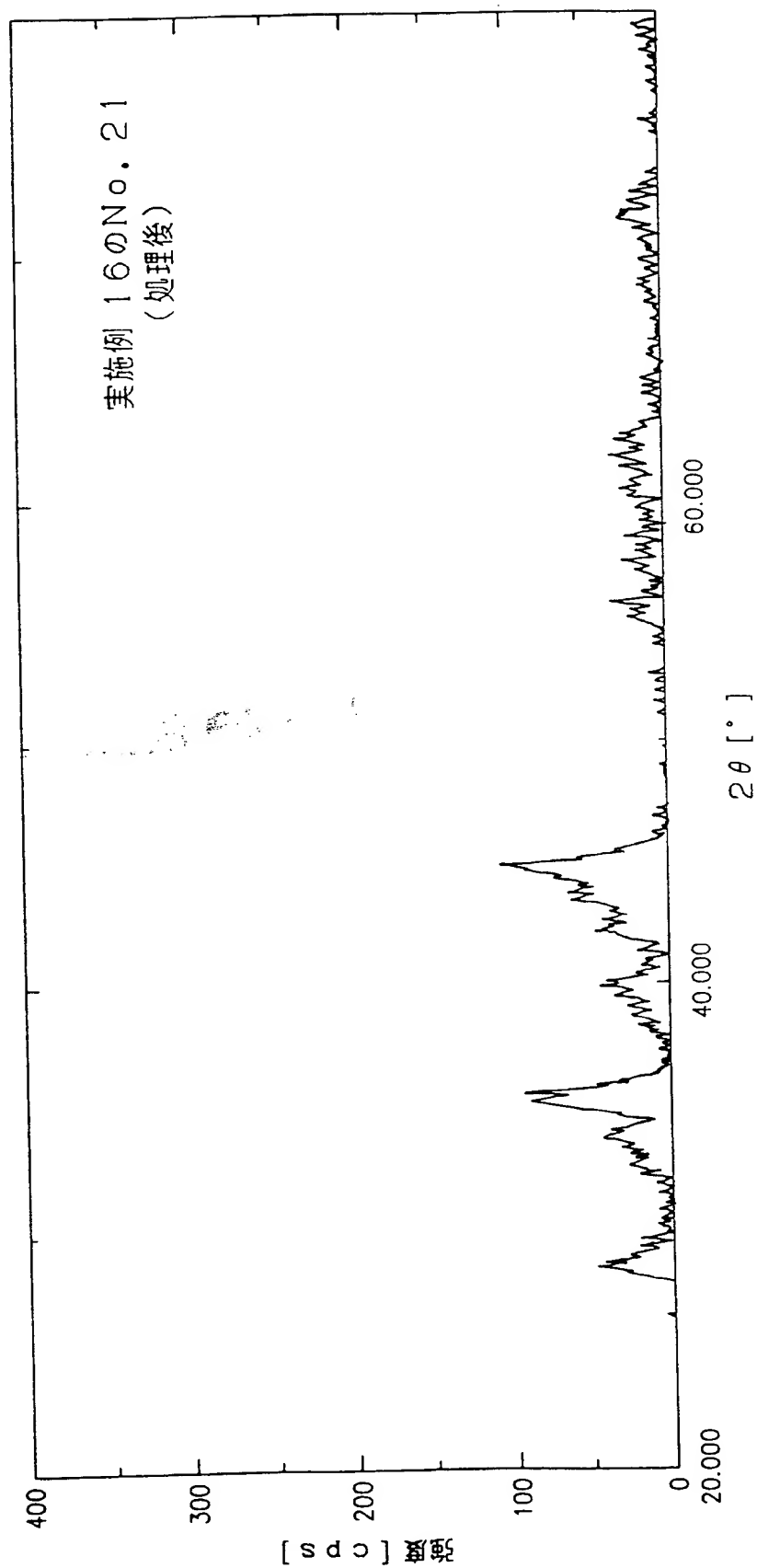
図 28



*This Page Blank (uspto)*

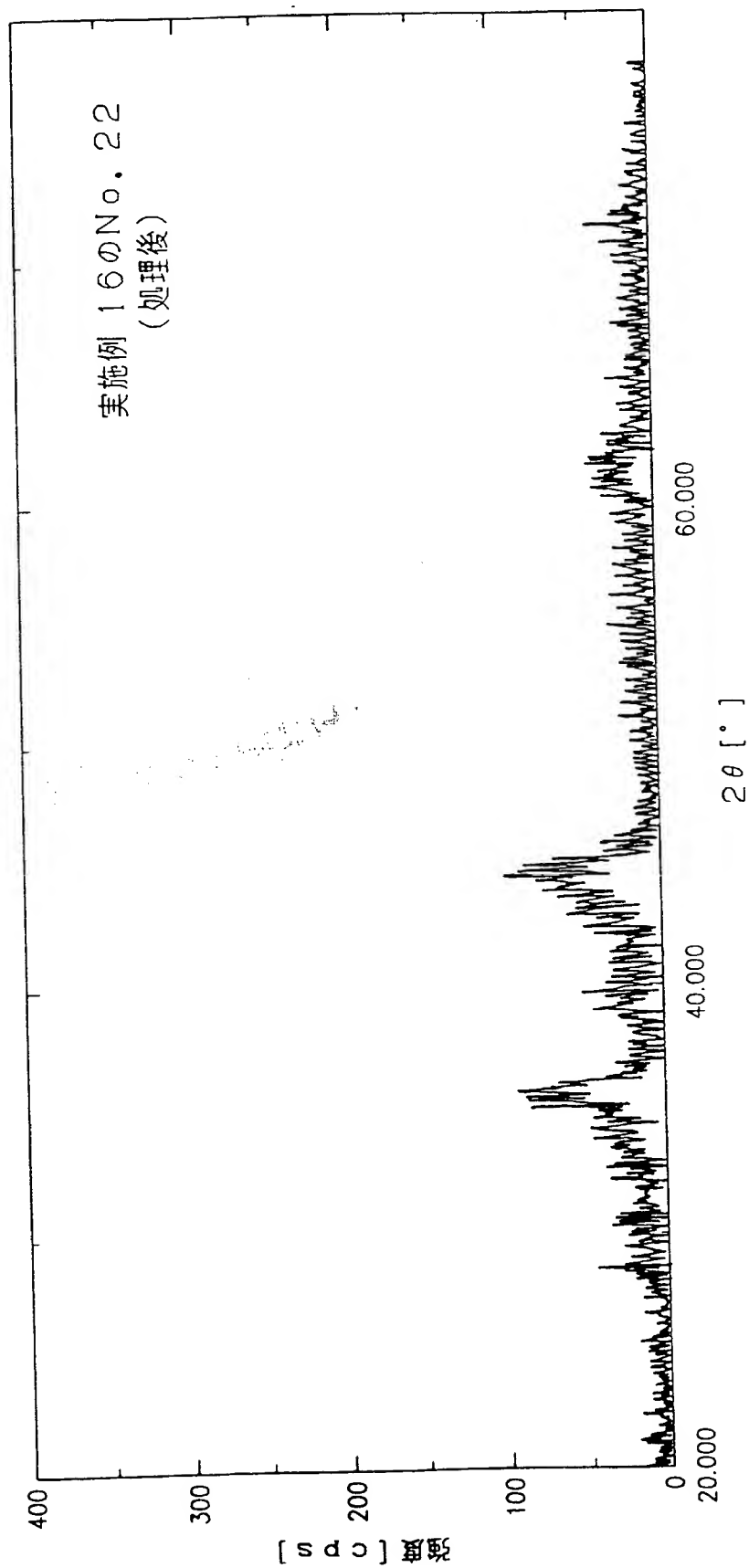


図 29



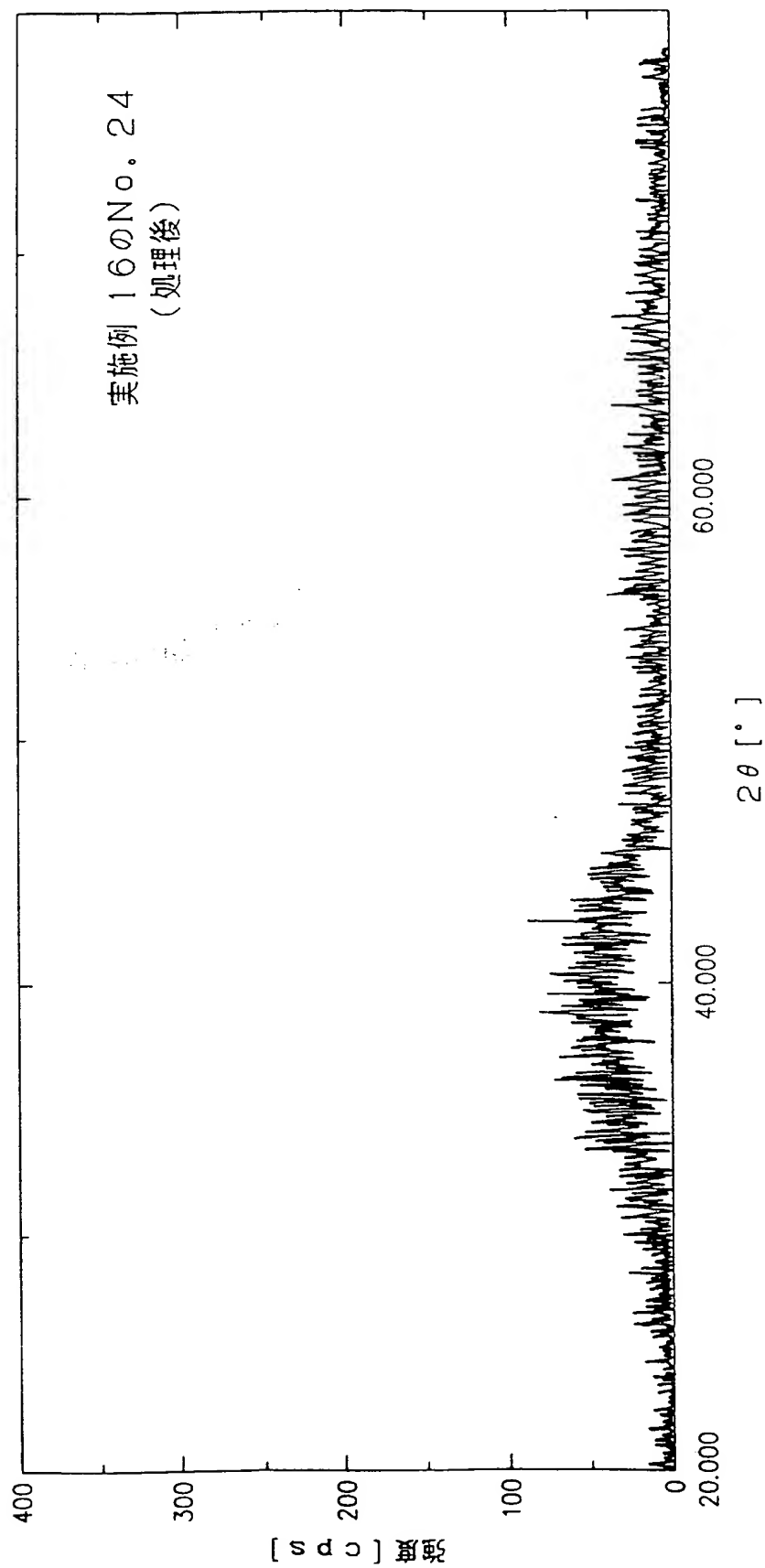
*This Page Blank (uspto)*

図 30



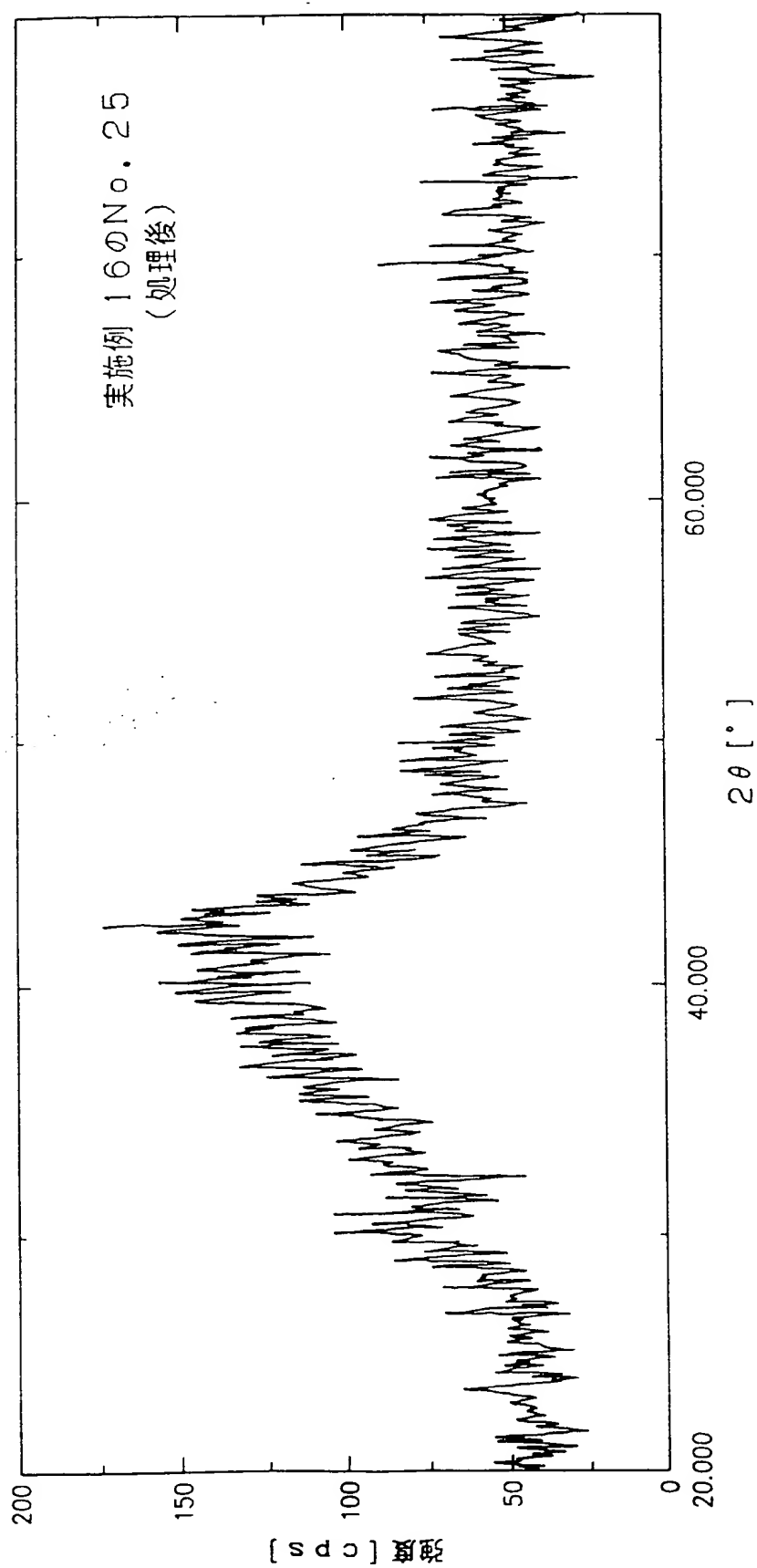
*This Page Blank (uspto)*

図 31



***This Page Blank (uspto)***

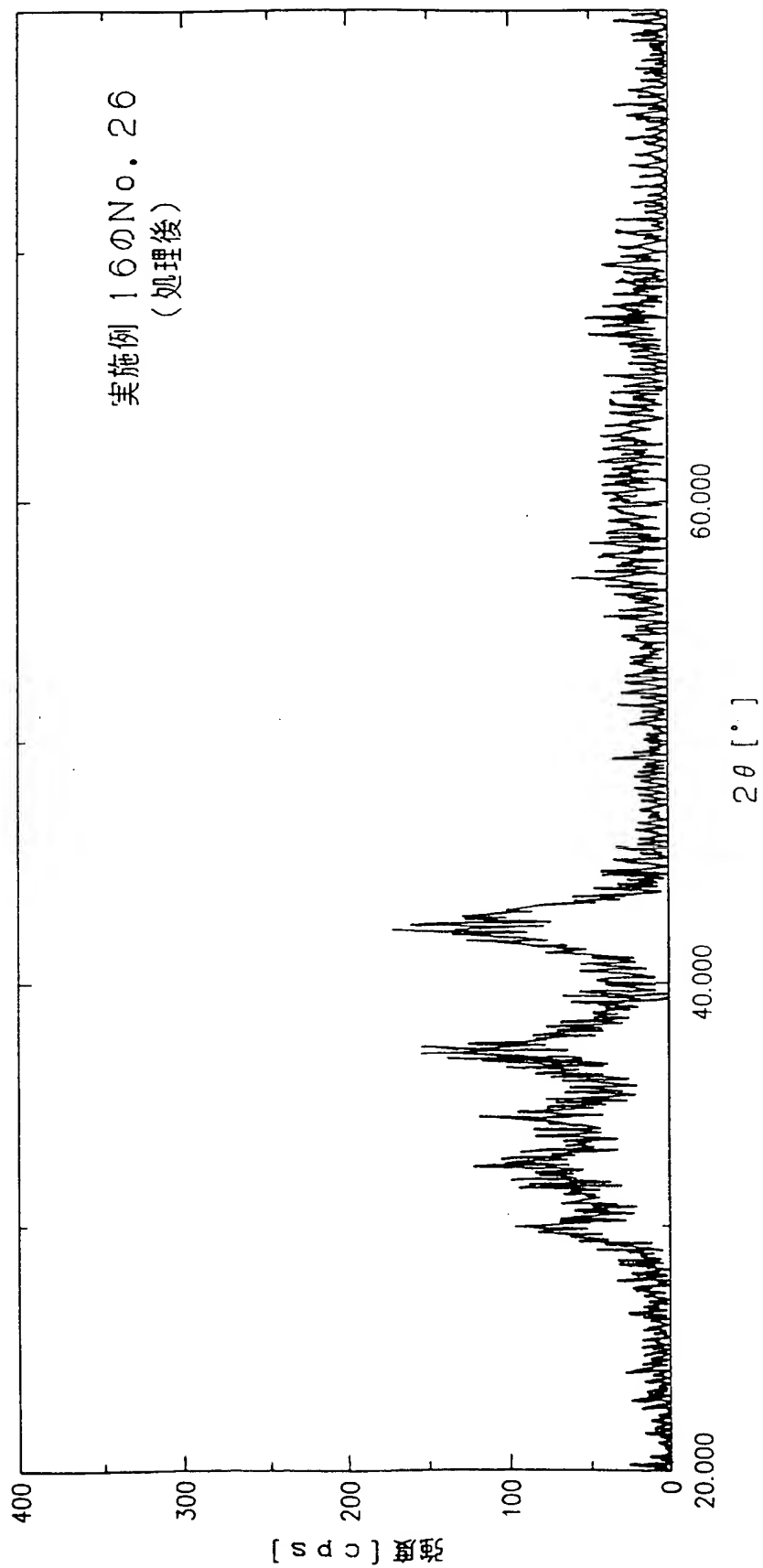
図 32



***This Page Blank (uspto)***

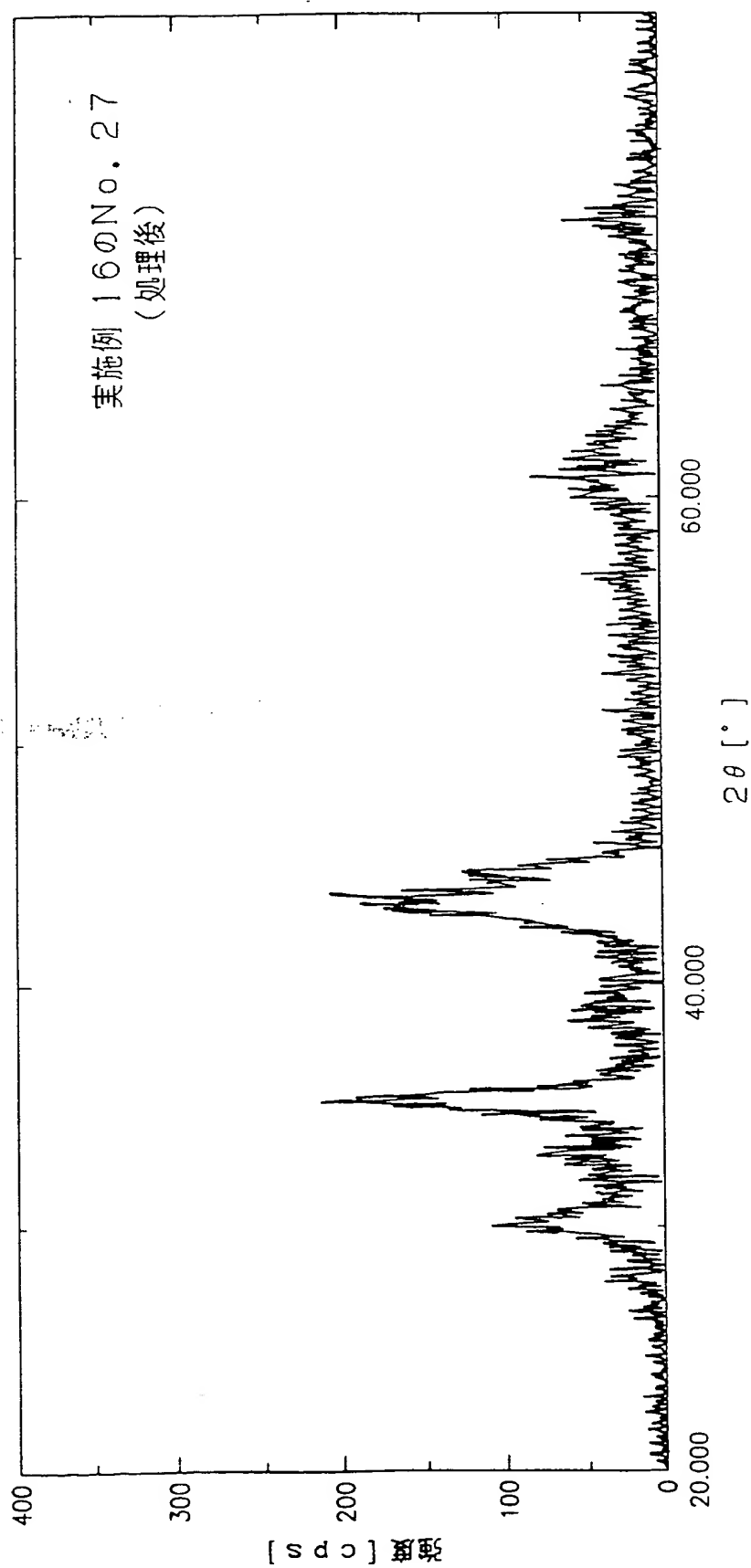


図 33



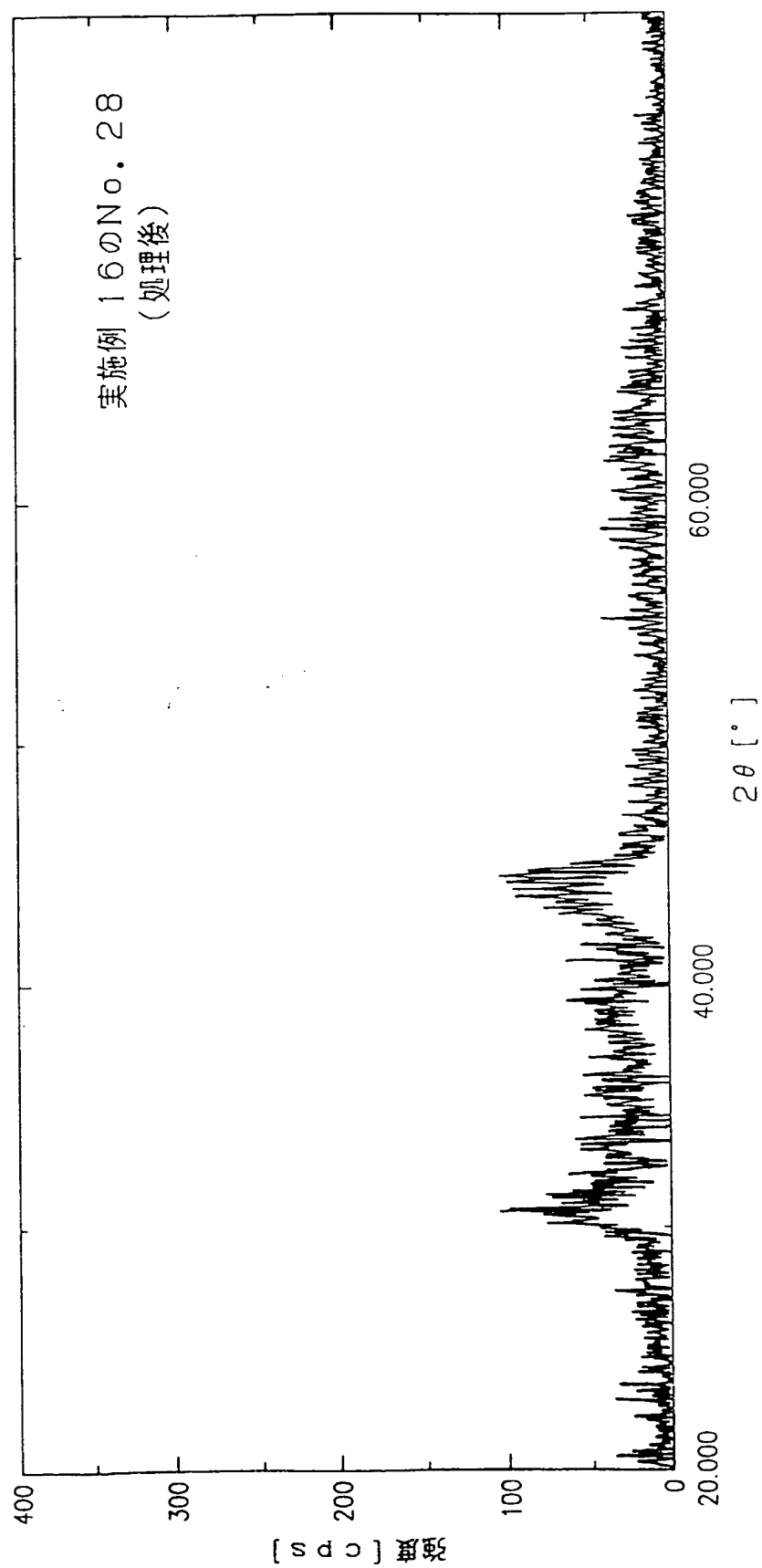
***This Page Blank (uspto)***

図 34



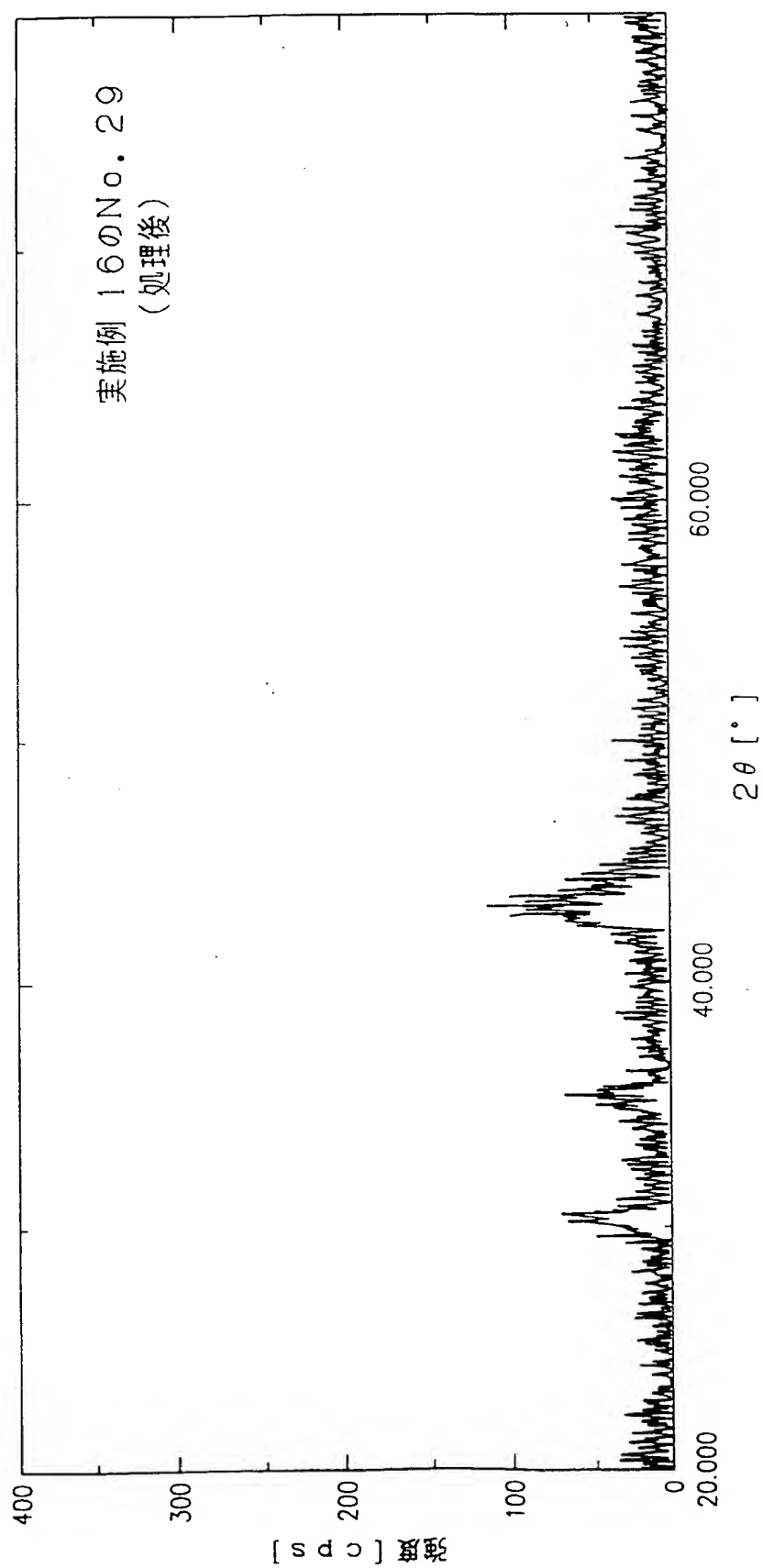
***This Page Blank (uspto)***

図 35



***This Page Blank (uspto)***

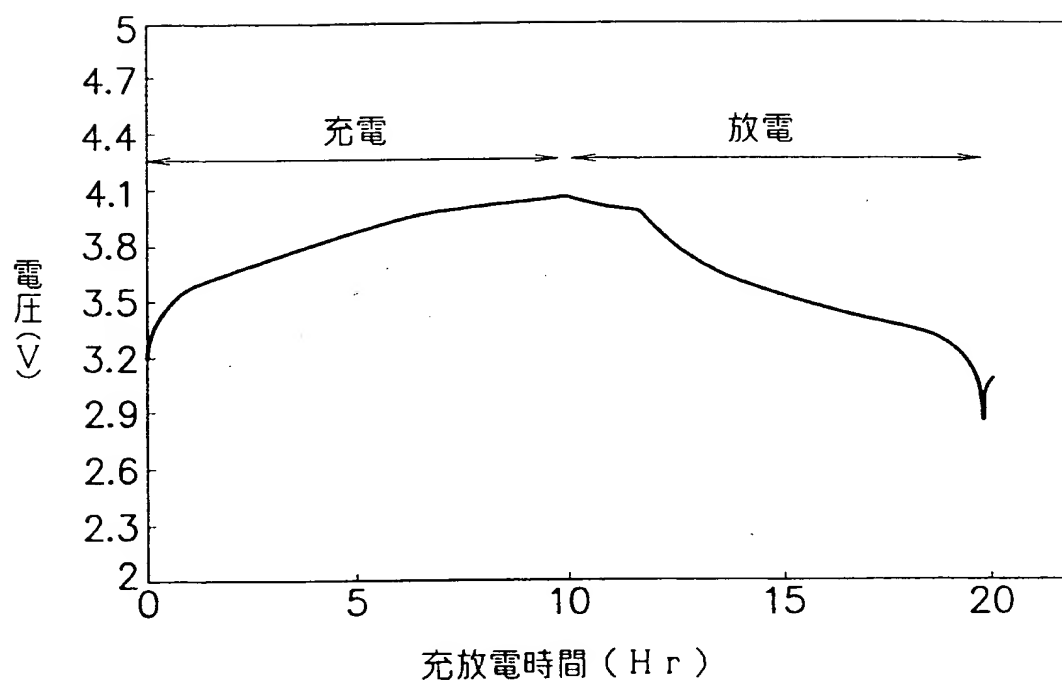
図 36



**This Page Blank (uspto)**

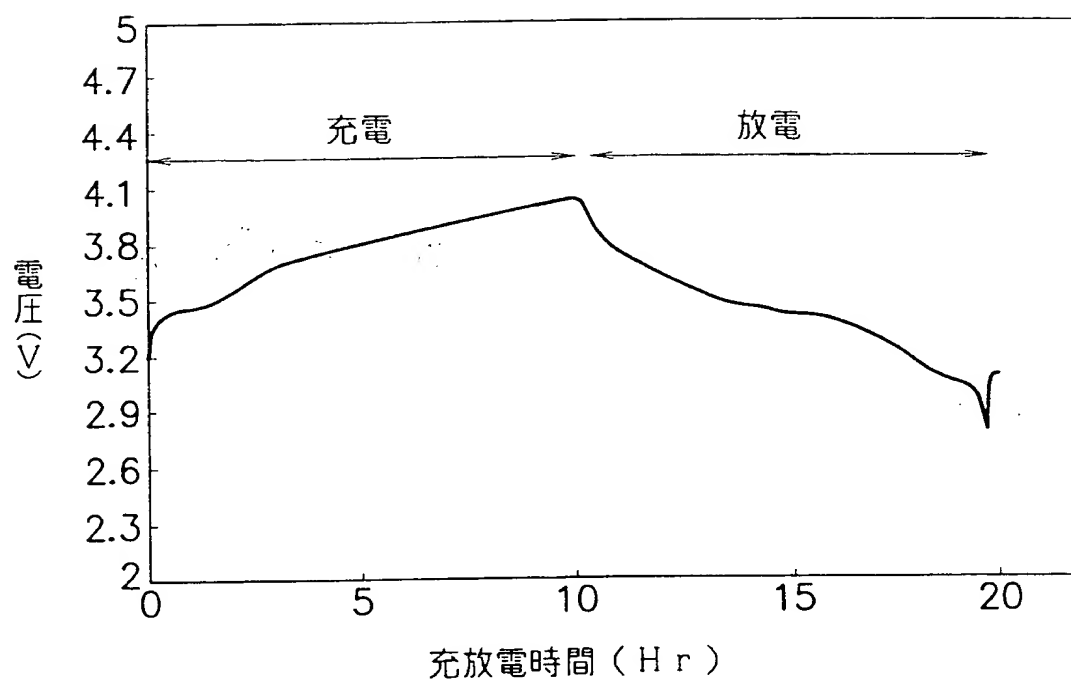


図 37



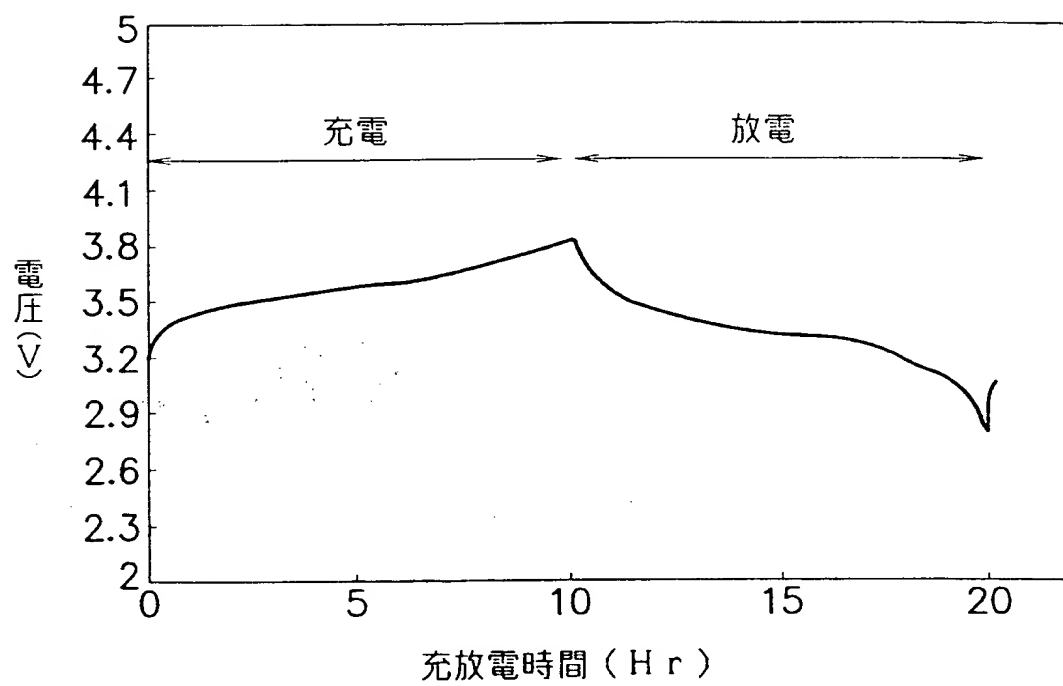
**This Page Blank (uspto)**

図 38



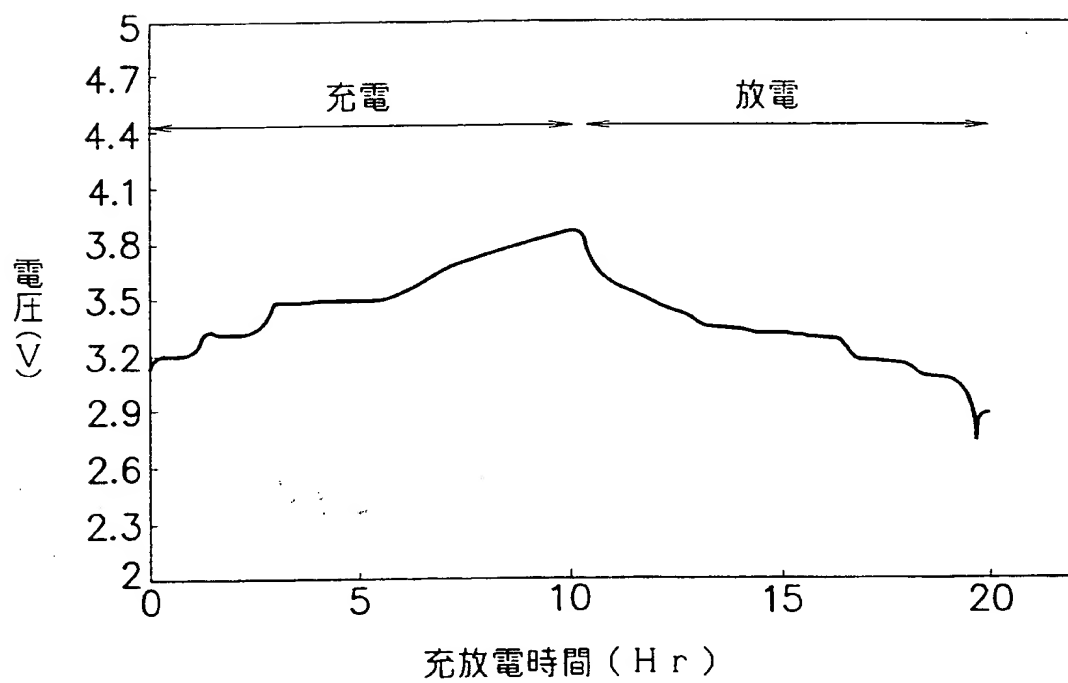
*This Page Blank (uspto)*

図 39



**This Page Blank (uspto)**

図 40



**This Page Blank (uspto)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05092

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> H01M4/02, 4/38, 4/40, 4/48, 4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L [(S IC=H01M-010/40)\*(S AMORPHOUS)]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US, 5780181, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 July, 1998 (14.07.98), column 3, lines 48-62; column 13, lines 59-67; column 16, lines 43-58; column 43, Table E-1; Fig. 1 & EP, 651450, A1 & JP, 7-249409 column 5, lines 13-17; column 9, lines 25-35; column 11, lines 31-40; page 9, table 1	1-6, 10-22, 24, 34, 36, 41-58 7-9, 23, 25-33, 35, 37-40
X A	JP, 8-315858, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 November, 1996 (29.11.96), column 4, line 5 to column 5, line 4; column 5, lines 38-40; column 8, lines 18-35; column 10, line 29 to column 11, line 4 (Family: none)	1-6, 12-19, 24, 25, 27, 36, 41-58 7-11, 20-23, 26, 28-35, 37-40
EX	JP, 11-45712, A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 16 February, 1999 (16.02.99), column 2, lines 13-43; column 4, lines 6-10 and 39-44; column 6, lines 4-33 (Family: none)	1-6, 10-22, 24, 25, 27, 34-36, 41-58

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 1999 (14.12.99)

Date of mailing of the international search report  
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**This Page Blank (uspto)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 6 H01M4/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl 6 H01M4/02、4/38、4/40、4/48、4/58、10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999  
 日本国実用新案登録公報 1994-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L [(S IC=H01M-010/40) \* (S AMORPHOUS)]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5780181, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14. 7月. 1998 (14. 07. 98), 第3欄第48-62行, 第13欄第59-67行, 第16欄第43-58行, 第43欄表E-1及び第1図 & EP, 651450, A1 & JP, 7-249409, 第5欄第13-17行, 第9欄第25-35行, 第11欄第31-40行及び第9頁第1表	1-6 10-22 24, 34 36, 41-58
A		7-9, 23 25-33 35 37-40
X	JP, 8-315858, A (富士写真フイルム株式会社), 2	

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	9. 11月. 1996 (29. 11. 96), 第4欄第5行-第5 欄第4行, 第5欄第38-40行, 第8欄第18-35行及び第1 0欄第29行-第11欄第4行 (ファミリーなし)	1-6 12-19 24, 25 27, 36 41-58  7-11 20-23 26 28-35 37-40
EX	JP, 11-45712, A (セイミケミカル株式会社), 16. 2月. 1999年 (16. 02. 99), 第2欄第13-43行, 第4欄第6-10行, 同第39-44行及び第6欄第4-33行 (ファミリーなし)	1-6 10-22 24, 25 27 34-36 41-58